

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 86

**1. Eine Prüfung der Tammannschen Theorie
der Resistenzgrenzen am System Gold-Kupfer.****Aufstellung neuer Gesichtspunkte;****von M. Le Blanc, K. Richter und E. Schtebold**

Inhalt: Einleitung. — 1. Darstellung der Legierungen und Versuchsanordnung zur Bestimmung der Einwirkungsgrenzen. — 2. Ergebnisse bei der Einwirkung von Salpetersäure. — 3. Vergleich mit den Ergebnissen von Tammann. — 4. Röntgenographische Untersuchungen an Gold-Kupferlegierungen. — 5. Über die Tammannschen normalen Verteilungen und die Struktur der Legierungen im allgemeinen. — 6. Über die Prüfung der Tammannschen normalen und abnormen Verteilungen mit Hilfe von Röntgenbeobachtungen. — 7. Beziehungen zwischen den Resistenzgrenzen und dem Feinbau der Cu-Au-Legierungen. — Zusammenfassung.

Einleitung

Vor wenigen Jahren ist von Le Blanc und Rössler¹⁾ der Auflösungs Vorgang von (Na, Ag)Cl-Mischkristallen eingehend untersucht und das unterschiedliche Aussehen und Verhalten des getemperten und nicht getemperten abgeschreckten Schmelzgutes zu deuten versucht worden:

Das n/8-Mol-Gesetz von Tammann erwies sich auch bei Temperung nur in roher Annäherung erfüllt, scharfe Resistenzgrenzen waren nicht vorhanden. Eine „normale“ Verteilung im Sinne Tammanns konnte weder bei diesem System noch bei dem System (Br, Cl)K nachgewiesen werden, wenigstens ergaben die von B.H. Broomé²⁾ aufgenommenen Röntgenogramme keine Anhaltspunkte dafür.

Dasselbe Mischkristallsystem war in wesentlich beschränkterem Umfange auf Veranlassung von Tammann³⁾ bereits von

1) M. Le Blanc und A. Rössler, Z. anorg. u. allg. Chem. 143. S. 1. 1925.

2) B. H. Broomé, a. a. O. S. 60.

3) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. 107. S. 188 ff. 1919.

K. W. Schmidt¹⁾ untersucht worden. Aus seinen nicht sehr genauen Versuchen mit getemperten Schmelzen waren er und Tammann zu ganz anderen Schlüssen gekommen. So sagte Schmidt: Die Mischkristalle, welche mehr als 0,74 Mol AgCl enthalten, geben an Wasser nur Spuren von AgCl ab ... und Tammann²⁾ sprach davon, daß die Mischkristalle von $1 - \frac{6}{8}$ Mol AgCl an Wasser keine merklichen Mengen von NaCl abgäben. Beide schlossen auf scharfe Resistenzgrenzen bei $0,75 = \frac{6}{8}$ und bei $0,625 = \frac{5}{8}$ Mol AgCl. Die Versuche von Le Blanc und Rössler haben jedoch gezeigt, daß von den untersuchten Schmelzen (bis 94,08 Mol-Proz. AgCl) keine einzige wirklich unangreifbar war. Selbst nach 800 stündiger Einwirkung des Lösungsmittels war der Angriff noch nicht erschöpft, sondern ging mit erkennbarer Geschwindigkeit weiter. Scharfe Resistenzgrenzen waren, wie schon gesagt, nicht vorhanden.

Tammann hat nun seine vermeintlich scharfen Resistenzgrenzen bei $\frac{5}{8}$ und $\frac{6}{8}$ Mol AgCl durch seine Theorie der „normalen“ Verteilung zu deuten gesucht, aber auch für diese letztere konnten die bereits erwähnten Röntgenuntersuchungen von Broomé keine Bestätigung liefern.

Angesichts dieses Tatbestandes ist es nicht leicht zu verstehen, wie Tammann in seiner Entgegnung³⁾ die Auffassung durchblicken lassen kann, daß die Arbeit von Le Blanc und Rössler eigentlich überflüssig gewesen sei und nichts zur Klärung der Angelegenheit beigetragen habe. Wenn er am Schlusse der Meinung Ausdruck gibt, daß die Versuchsergebnisse darauf hinwiesen, daß bei hinreichender Homogenisierung die Einwirkungsgrenze von $\frac{6}{8}$ Mol AgCl sich ergeben würde, so muß man diese Meinung in Ermangelung von Beweisen auf sich beruhen lassen. Wenn er aber weiterhin das System (Na, Ag)Cl jetzt für ungeeignet erklärt, um zu entscheiden, bei welchem Molenbruch die Einwirkungsgrenze liege, so muß doch betont werden, daß er, bevor die Untersuchung von Le Blanc und Rössler die ganzen Verhältnisse und die Schwierigkeiten, die bei diesem System vorhanden sind, klargelegt hat, bestimmte für seine Theorie günstige Schlüsse aus

1) K. W. Schmidt, Dissertation Göttingen 1917.

2) G. Tammann, a. a. O. S. 190.

3) G. Tammann, Z. anorg. u. allg. Chem. 143. S. 76. 1925.

den Schmidtschen Versuchen an eben demselben System hat geglaubt ziehen zu dürfen, es also augenscheinlich damals für geeignet dazu befunden hat.

Da wir das vorliegende Problem für wichtig halten, so haben wir uns entschlossen, neue Versuche mit dem System Gold-Kupfer anzustellen, deren Komponenten lediglich zwei verschiedenartige Atome sind und das sowohl zur Ermittlung von Resistenzgrenzen wie für Röntgenuntersuchungen wohl geeignet ist.

Neue Versuche mit Gold-Kupferlegierungen

1. Darstellung der Legierungen und Versuchsanordnung zur Bestimmung der Einwirkungsgrenzen

Zur Herstellung der Legierungen diente Kupfer von Merck (elektrolytisch gekörnt) und Feingold, das durch dreimaliges Auflösen und jedesmalige Reduktion, zweimal mit Ammoniumoxalat und einmal mit Wasserstoffperoxyd, frei von Verunreinigungen erhalten wurde. Das Zusammenschmelzen der eingewogenen Bestandteile erfolgte bei 1200° im Nickelwiderstandsofen in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre mit 3 Proz. Wasserstoff. Als Schmelzgefäße wurden Batterseatiegel verwendet und zur Vermeidung von Inhomogenität von jeder Schmelze mindestens 20 g Legierung hergestellt. Die geschmolzene Legierung wurde 3 Stunden lang in Fluß gehalten und nach kräftigem Umschwenken in weißglühendem Zustande in ein 50prozentiges Alkohol-Wassergemisch gegossen. Bei dieser Behandlungsweise war wohl anzunehmen, daß sich infolge der schnellen Abkühlung die von Tammann geforderte Verteilung nicht oder höchstens in zu vernachlässigendem Maße einstellte. Die Reguli wurden zu Streifen von 0,08 mm Dicke ausgewalzt und diese zur Kontrolle auf ihren Gold- und Kupfergehalt untersucht. In allen Fällen ergab sich Übereinstimmung mit den eingewogenen Mengen. Proben, die aus der Mitte der Streifen herausgeschnitten waren, zeigten dieselbe Zusammensetzung wie die Enden der Streifen.

Zur Untersuchung gelangten folgende Legierungen: Wir geben den Gehalt in Molenbrüchen Cu an, wenn nichts besonderes bemerkt ist:

$$\frac{\text{Mole Cu}}{\text{Mole Au} + \text{Mole Cu}}$$

1. 0,450 = 20,87 Gew.-Proz. Cu		
2. 0,500 = 24,39	"	"
3. 0,550 = 28,27	"	"
4. 0,600 = 32,60	"	"
5. 0,625 = 34,96	"	"

Um die Untersuchung nicht zu sehr auszudehnen, wurden nur die angeführten Prozentgehalte angewendet, die innerhalb und in der Nähe der von Tammann verlangten Einwirkungsgrenzen liegen.

Zum Tempern wurden Streifen von 5 g herausgeschnitten und in Quarzröhrchen im Hochvakuum eingeschmolzen. Das Tempern erfolgte bei $840 \pm 5^\circ$ und dauerte 29 Tage. Die Schmelzpunkte unserer Legierungen lagen in der Nähe von 890° . Nach dem Tempern ließ man die Legierungen abkühlen (5 Stunden). Die getemperten Blättchen hatten ihr glattes Aussehen verloren und zeigten auf der Oberfläche lauter kleine Erhebungen. Diese können wohl auf den Ausgleich von Spannungen zurückgeführt werden, die sich beim Walzen gebildet hatten, oder auf kleine Gaseinschlüsse. Außerdem unterschieden sich die Streifen von den ungetemperten durch ihre Weichheit.

Die Extraktion der Blättchen mit Salpetersäure erfolgte in großen Reagenzgläsern, die mit Überwurfkappen aus Glas lose bedeckt waren. Es wurden je 5 g der Legierung mit 50 ccm Salpetersäure übergossen und im Thermostaten bei $22 \pm 1^\circ$ ruhig stehen gelassen, da nach den Versuchen von Klemenc¹⁾ eine Rührung in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich herabsetzt. Die tiefe Temperatur wurde gewählt, um einen Platzwechsel der Atome im Gitter auszuschalten. Alle Versuche wurden doppelt ausgeführt. Die Resultate stimmten ausgezeichnet überein.

Bei der ersten Versuchsreihe kam chlorfreie Salpetersäure von der Dichte 1,40 zur Anwendung. Da der Angriff von Salpetersäure auf Kupfer bei Gegenwart von salpetriger Säure nach Klemenc²⁾ bedeutend schneller erfolgt, wurde der Salpetersäure etwa 1 Gewichtsprozent N_2O_3 zugesetzt. Das

1) A. Klemenc, Z. f. Elektrochem. 32. S. 151. 1926.

2) A. Klemenc, a. a. O.

Salpetersäuregemisch wurde alle 14 Tage erneuert. Die Einwirkungsdauer betrug 61 Tage.

Die abgegossene Salpetersäure, sowie das Waschwasser wurden eingedampft, das meist spurenweise im wesentlichen wohl kolloid in der Lösung befindliche Gold durch Eindampfen mit Wasserstoffperoxyd abgeschieden, und das Kupfer schnell-elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung bestimmt. Die von den edlen Legierungen abgegebenen, sehr geringen Cu-Mengen wurden kolorimetrisch als komplexes Kupferammoniaknitrat ermittelt. Zur Kontrolle wurden in allen Fällen die angegriffenen Blättchen nach dem Trocknen bei 50° im Hochvakuum gewogen. Dabei ergaben sich meist etwas höhere Cu-Werte (1—3 Promille), die durch die oben erwähnte Goldabgabe bedingt waren.

2. Ergebnisse bei der Einwirkung von Salpetersäure

In Tab. 1, Spalte *a* und *α*, sind die Werte der gelösten Cu-Mengen in Prozenten der ursprünglichen verzeichnet. Um zu sehen, ob der Endpunkt der Extraktion erreicht war, wurden die Blättchen nochmals wie oben mit Salpetersäure

Tabelle 1

Nr.	Kupfer- gehalt in Molenbrüchen Gewichtsprozenten n/8 Mol			Gelöstes Kupfer in Prozenten des ursprünglichen Cu-Gehaltes								
				HNO ₃ :D =	Nicht getempert				Getempert			
					b. erstmal. Extrakt.	bei weiterer Be- handlung			b. erstmal. Extrakt.	bei weiterer Be- handlung		
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	<i>δ</i>					
1,4	1,4	1,5	1,5	1,4	1,4	1,5	1,5					
<i>t</i> =	22°	22°	22°	55°	22°	22°	22°	55°				
Dauer in Tagen	61	weitere 15	weitere 14	weitere 14	61	weitere 15	weitere 14	weitere 14				
1	0,450	20,87	3,6		0,62	0,05	0,00	2,50	0,65	0,04	0,00	2,39
2	0,500	24,39	4,0		0,81	0,03	0,01	1,82	0,86	0,05	0,02	2,72
3	0,550	28,27	4,4		1,01	0,06	0,03	0,75	1,20	0,03	0,95	0,33
4	0,600	32,60	4,8		94,71	0,07	1,05	1,30	3,59	0,08	29,23	58,44
5	0,625	34,96	5,0		99,83	0,05	0,21	0,01	99,91	0,03	0,09	0,08

($D = 1,4 + 1$ Proz. N_2O_3) 15 Tage lang behandelt. In Spalte δ und β sind die herausgelösten Cu-Mengen verzeichnet.

Praktisch quantitative Herauslösung des Kupfers erfolgt bei dem getemperten Material bei einem Molenbruch von $0,625 (\frac{5}{8})$ in Übereinstimmung mit der Tammannschen Forderung (Nr. 5 von Tab. 1). Den Beginn der Angreifbarkeit der getemperten Legierung dagegen möchte man eher in die Nähe von Molenbruch $0,600$ legen, während sie nach Tammann schon bei $0,500$ liegen sollte. Die Steigerung der Angreifbarkeit von $0,500$ bis $0,600$ Molenbruch ist jedenfalls gering. Daß eine zu langsame Reaktionsgeschwindigkeit nicht etwa das edlere Verhalten der Legierungen vortäuschen kann, geht aus dem Ergebnis der zweiten 15-tägigen Extraktion hervor, bei der in allen Fällen nur noch Spuren von Cu in Lösung gingen. Der Übergang von geringer Angreifbarkeit zu völliger Herauslösung des Kupfers erfolgt außerordentlich schroff innerhalb einer Änderung des Molenbruches von nur $\frac{1}{40}$. Die Behauptung Tammanns, daß Legierungen zwischen $\frac{4}{9}$ und $\frac{5}{8}$ Mol Cu ihr Cu proportional dem abnehmenden Au-Gehalt verlieren, trifft also unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht zu.

Die nicht getemperten Legierungen sind überraschenderweise ebenfalls bei einem Molenbruch von $0,500$, ja auch noch bei $0,550$ nahezu unangreifbar. Erst bei $0,600$ ist sehr starke Angreifbarkeit festzustellen. Auch in diesem Falle vollzieht sich also der Übergang von geringer Angreifbarkeit zu völliger Herauslösung des Kupfers viel schroffer, als nach den Ausführungen von Tammann zu erwarten war.

Diese in der beschriebenen Weise extrahierten Blättchen wurden weiterhin mit konzentrierter chlorfreier Salpetersäure von der Dichte $D = 1,50$ übergossen und bei 22° stehengelassen. Ein Zusatz von N_2O_3 erfolgte hierbei nicht, da die Säure infolge ihres Gehaltes an niederen Stickoxyden bereits gelb gefärbt war. Die Extraktionsdauer betrug 14 Tage. Spalte c und γ enthalten die herausgelösten Cu-Mengen.

Die ungetemperten Legierungen haben keine nennenswerten Mengen Kupfer mehr abgegeben. Bei den getemperten Legierungen ist bei dem Präparat mit $0,55$ Molenbruch eine kleine, bei dem mit $0,60$ eine starke Veränderung eingetreten.

Die Blättchen mit 0,60 zeigten ja gegen kalte Salpetersäure von der Dichte 1,4 recht edlen Charakter. Durch die höhere Säurekonzentration hat sich die Angreifbarkeit nach der Seite der kupferärmeren Legierungen hin verschoben.

Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß sich der schon nicht große Unterschied zwischen getemperten und ungetemperten Legierungen bei Benutzung von konzentrierterer Säure noch weiter verringert.

Es sollte nun schließlich untersucht werden, wie sich die Legierungen gegen Salpetersäure von der Dichte 1,5 bei 55° verhalten. Auch bei dieser Temperatur wird man einen in Betracht kommenden Platzwechsel nicht annehmen können. Dabei zeigte sich überraschenderweise, daß die Blättchen teilweise zu einer pulverigen Masse von dunkelbrauner Farbe zerfielen. Der Versuch wurde nach 14 Tagen abgebrochen. Von den zum Teil kolloiden Bestandteilen wurde mittels Membranfilter abfiltriert und die Lösungen auf ihren Cu-Gehalt untersucht. Die gefundenen Werte sind in Spalte d und δ der Tab. 1 verzeichnet. Bei den ungetemperten Legierungen war der Zerfall sehr gering, außer bei 4 und 5, die bei den vorhergehenden Extraktionen bereits alles oder fast alles Kupfer verloren hatten. Dagegen waren sämtliche getemperten Legierungen zum großen Teil zerfallen. Trotz der dadurch gebildeten großen Oberfläche waren die abgegebenen Cu-Mengen relativ klein mit Ausnahme der getemperten Legierung von 0,600 Molenbruch. Die erwähnte Ausnahme führt dazu, daß die getemperten und ungetemperten Legierungen fast genau dieselben Extraktionswerte zeigen. Das bei der vorhergehenden Extraktion mit kalter Säure vom spezifischen Gewicht 1,5 gefundene Ähnlichwerden ist jetzt nahezu zur Gleichheit geworden, soweit die Genauigkeit unserer Versuche reicht. Die Resistenzgrenze scheint nach niederengehalten an Kupfer hin verschoben worden zu sein. Die ganzen Ergebnisse sind im Rahmen der Tammannschen Theorie nicht verständlich.

Die zu den bisherigen Versuchen verwendeten Legierungen waren nach dem Tempern innerhalb von etwa 5 Stunden abgekühlt worden. Da hierbei nach den Versuchen von Kur-

nakow, Zemczuzny und Zasetabelew¹⁾, sowie von Johansson und Linde²⁾ mit der Möglichkeit gerechnet werden mußte, daß sich Gold-Kupferverbindungen gebildet hatten, die die Ergebnisse beeinflussten, so wurde eine weitere Versuchsreihe angesetzt, um den Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Tempern zu untersuchen. Außerdem sollte noch der Einfluß der nachträglichen Kaltbearbeitung nach dem Tempern bestimmt werden. Für diese Versuche wurde nur eine Legierung mit dem Molenbruch 0,600 verwendet, da diese den Unterschied zwischen dem getemperten und ungetemperten Zustande am auffälligsten gezeigt hatte.

In Tab. 2 stehen die Resultate von vier verschieden behandelten Proben dieser Legierung.

A war die ungetemperte und abgeschreckte Probe, aus ihr wurde in Übereinstimmung mit den früheren Versuchen das Kupfer nahezu quantitativ herausgelöst. *B*, *C* und *D* wurden 170 Stunden lang bei $800 \pm 5^\circ$ getempert. *B* wurde nach dem Tempern durch Einwerfen des evakuierten Quarzröhrchens mit der Legierung in kaltes Wasser abgeschreckt. Der Temperaturabfall ging also keineswegs momentan vor sich. Probe *C* wurde nach dem Tempern 28 Stunden abkühlen gelassen. Legierung *D* war vor dem Tempern auf 2 mm Dicke ausgewalzt worden und wurde nach dem Tempern und Abschrecken (in derselben Weise wie *B*) weiter auf 0,08 mm ausgewalzt.

Tabelle 2

Molenbruch 0,600 Dichte von $\text{HNO}_3 = 1,40$. $t = 55^\circ$ Dauer 3 Monate

Legierung	Vorbehandlung	Gelöste Cu-Menge in Prozenten der ursprünglichen
<i>A</i>	ungetempert	93,27
<i>B</i>	getempert, abgeschreckt . . .	4,74
<i>C</i>	„ langsam gekühlt . .	4,99
<i>D</i>	„ nachträglich gewalzt	72,41

1) N. Kurnakow, S. Zemczuzny und Zasetabelew, Referat in Ztschr. f. Metallk. 17. S. 31. 1925.

2) C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. d. Phys. (IV) 78. S. 439. 1925; 82. S. 478. 1927.

Als Extraktionsmittel diente Salpetersäure von der Dichte 1,40 ohne Zusatz von N_2O_3 . Die Versuchstemperatur betrug $55 \pm 2^\circ$, die Einwirkungsdauer 3 Monate.

Die Legierungen *B* und *C* zeigen so gut wie keine Unterschiede in den Extraktionswerten. Ein Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Angreifbarkeit ist nicht nachweisbar.

Probe *D* läßt deutlich erkennen, wie auch Tammann an extrem dünn ausgeschlagenen Legierungen nachwies, daß durch nachträgliche Kaltbearbeitung die durch Tempern bewirkte Veredlung größtenteils wieder aufgehoben wird.

Wir haben bei allen ungetemperten Präparaten, um für die Feststellung der chemischen Angreifbarkeit genügend große Oberflächen zu erhalten, eine Auswalzung der Reguli vornehmen müssen. Es steckt also in den Werten dieser Präparate noch der Walzeffekt. Trotzdem sind, wie wir gesehen haben, die Unterschiede im Verhalten der getemperten und ungetemperten Präparate gering. Bei Ausschaltung dieses Walzeffektes, die sich durch ein umständliches Gießverfahren im Vakuum wohl erreichen ließe, könnte man annehmen, daß obige Unterschiede noch geringer würden, bzw. völlig verschwänden.

3. Vergleich mit den Ergebnissen von Tammann

Tammann¹⁾ hat seine Versuche über die Angreifbarkeit von Gold-Kupferlegierungen bei 110° unter Verwendung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 gemacht. Bei dieser Temperatur wird nach seiner Ansicht ein Platzwechsel zwischen Cu- und Au-Atomen im Raumgitter schon merklich sein. Trotzdem findet er eine geringere Angreifbarkeit. So wurden aus seiner getemperten Legierung mit dem Molenbruch 0,628 nur 64 Proz. des vorhandenen Kupfers gelöst gegen 100 Proz. bei unseren Versuchen bei einem Molenbruch von 0,625 und unter Verwendung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 bei Zimmertemperatur.

Es ist zu vermuten, daß bei seiner Kochdauer von 13 Stunden der Endzustand noch nicht erreicht war.

Tammann glaubt aus seinen Versuchen einmal schließen zu können, daß die Legierungen mit mehr als 0,5 Molenbruch Au,

1) G. Tammann, a. a. O. S. 49f.

also mit weniger als 0,5 Cu bei 115° nur sehr geringe Mengen Cu an Salpetersäure abgeben und daß bei tieferen Temperaturen diese Mengen praktisch nicht mehr nachweisbar seien. Das ist ja nahezu richtig, aber dieser Punkt bedeutet, und das ist das Wesentliche, keine Resistenzgrenze, denn unsere Versuche lehren, daß diese Grenze, wenn man überhaupt von einer scharfen Grenze sprechen will, bei wesentlich höherem und mit der Konzentration der Salpetersäure und wohl auch der Temperatur wechselndem Cu-Gehalt liegt.

Sodann schließt Tammann weiter, daß die Legierungen mit mehr als 0,625 Molenbruch Cu ihr Kupfer praktisch völlig abgeben. Unsere Versuche zeigen ebenfalls eine völlige Auslösbarkeit des Cu bei 0,625 Molenbruch bei Säure vom spez. Gew. 1,4 und bei Zimmertemperatur, bei stärkerer Säure und bei höherer Temperatur wird aber der Beginn der völligen Auslösbarkeit des Kupfers deutlich nach niederen Molenbrüchen hin verschoben. Ganz abwegig ist der Schluß, daß zwischen 0,500 und 0,625 eine dem zunehmenden Molenbruch proportionale Auflösung stattfände, denn unsere Versuche haben ergeben, daß bei 0,55 und selbst bei 0,60 nur geringe Cu-Mengen durch Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. bei Zimmertemperatur herausgelöst werden.

In einer vor kurzem erschienenen kleinen Abhandlung nimmt Tammann¹⁾ zu einer Untersuchung von van Liempt²⁾ Stellung, der bei Molybdän-Wolfram-Mischkristallen von einer Verschiebung der Resistenzgrenzen bei Änderung der angreifenden Säurelösung gesprochen und betont hatte, daß diese Resistenzgrenzen nicht bei Vielfachen von $n/8$ Mol liegen. Er sieht diese Versuche nicht als beweisend an, da beide Komponenten angreifbar seien und oxydische Schutzschichten sich bilden könnten. Für eine Resistenzgrenze gibt er folgende Merkmale:

1. Unabhängigkeit von der Zeit. Diese tritt nur dann ein, wenn die eine Komponente von dem chemischen Agens überhaupt nicht angegriffen werden kann.

1) G. Tammann, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 169. S. 151. 1928.

2) J. A. M. van Liempt, Rec. d. Trav. Chim. Pays-Bas 45. S. 508. 1926.

2. Beständigkeit bis zu Temperaturen, bei denen Platzwechsel im Mischkristall merklich wird. Dieser Bedingung entsprechen die Passivitätserscheinungen nicht.

3. Konzentrationsänderungen des chemischen Agens verschieben die Resistenzgrenze nicht, da sie die Unangreifbarkeit der einen Komponente nicht aufheben.

4. Von der Teilchengröße soll die Unangreifbarkeit der resistenten Mischkristalle soweit unabhängig (soll wohl „abhängig“ heißen) sein, als angreifbare Atome neu aus der Oberfläche gelöst werden.

Wir wollen nun zusehen, inwieweit bei unserem Mischkristallsystem Gold-Kupfer, bei dem die eine Komponente stets unangreifbar geblieben und das ja von Tammann selbst als geeignetes Versuchsobjekt bewertet worden ist, die obigen theoretischen Merkmale für eine Resistenzgrenze den Versuchsergebnissen entsprechen.

1. Gegen die Unabhängigkeit von der Zeit sprechen die Versuche nicht.

2. Von einer Temperaturbeständigkeit innerhalb des Gebietes des mangelnden Platzwechsels kann man nicht sprechen. Ein gewisser Einfluß der Temperatur auf die in Lösung gehende Kupfermenge ist wahrnehmbar.

3. Konzentrationsänderungen des chemischen Agens haben einen starken Einfluß auf die Resistenzgrenze. Während die Legierung von 0,600 Molenbruch bei 22° bei genügend langem Behandeln mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 kein weiteres Kupfer mehr abgibt, geschieht dies sofort in starkem Maße bei Auswechseln der Säure gegen eine solche vom spez. Gew. 1,5.

4. Die Mengen Kupfer, die auch bei den resistenten Mischkristallen vom Molenbruch 0,450 Cu zunächst in Lösung gehen, sind nicht unbeträchtlich und erreichen eine Dicke von fast tausend Atomdurchmessern.

Besonders hervorzuheben ist der Umstand, daß getemperte und ungetemperte Legierungen sich in ihrem Verhalten gegenüber chemischen Agentien auffallend wenig unterscheiden, was auch mit den Tammannschen Anschauungen nicht übereinstimmt.

Zusammenfassend ist folgendes zu sagen: Tammann hatte das Verhalten von (Na, Ag)Cl und (Cu, Au) Mischkristallen

gegenüber chemischen Agentien experimentell geprüft und die Ergebnisse als einen Beweis für seine Resistenzgrenzentheorie angesehen. Nachdem dieser Beweis für das System (Na, Ag)Cl einer strengen experimentellen Nachprüfung nicht standgehalten hatte, hat sich jetzt Analoges für das System (Cu, Au) herausgestellt.

4. Röntgenographische Untersuchungen an Gold-Kupferlegierungen

Die untersuchten Legierungen lagen in Form von kleinen gewalzten Blechstreifen vor¹⁾, deren Vorbehandlung aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Tabelle 3

Legierung Film Nr.	Kupfergehalt in Molen- brüchen	Vorbehandlung nach dem Kaltwalzen	Belich- tung
172	0,600	getempert und langsam gekühlt	1,5 st
169}	0,600	getempert und abgeschreckt	1,5 "
170}			
250}			
251}	0,600	wie Nr. 172, dann 32,9 Proz. der gesamten Kupfermenge herausgelöst	1,75 "
107		nicht getempert	1,75 "
106	0,500	getempert, mäßig gekühlt	1,75 "
239	0,500	wie Nr. 106, dann 0,93 Proz. d. ges. Kupfer- menge herausgelöst	1,75 "
109	0,450	nicht getempert	1,75 "
220	0,750	getempert und abgeschreckt	5 "
205	0,750	getempert (5 Tage b. 700°), langsam gekühlt	1,5 "
206}	0,750	getempert wie Nr. 205, aber abgeschreckt	1,5 "
207}			2,5 "
252	0,750	nicht getempert	1,5 "

Die für die Lösungsversuche verwendete Blechform der Proben war für die röntgenographische Untersuchung nicht gerade günstig, da die gewalzten Blättchen auch nach dem Tempern eine Tendenz zu Verwerfungen und Verkrümmungen zeigten (vgl. S. 932). Die Breite der Streifen konnte nicht gut unter 1 mm herabgesetzt werden, da sonst durch die mechanische Bearbeitung gerade in den Randschichten, an welchen bei stark absorbierenden Materialien die Röntgeninterferenzen hauptsächlich entstehen, unerwünschte Kaltbearbeitungseffekte hervorgerufen werden. Dies trifft besonders bei den getemperten Proben zu, welche deshalb mit besonderer

1) Entsprechend einem Walzgrad von 98 Proz.

Vorsicht herauspräpariert wurden. Die Dicke der Streifen betrug durchschnittlich 0,08 mm. Die Drahtform, welche auch in den Untersuchungen von Johansson und Linde¹⁾ verwendet wurde, wäre an sich für die Röntgenuntersuchung viel geeigneter gewesen, doch lagen die Proben, als die Röntgenversuche in Angriff genommen wurden, bereits fertig vor.

Die Proben wurden so in den Strahlengang gestellt, daß sie streifend vom Primärstrahlbündel getroffen wurden, damit der Einfluß der Probenbreite und Exzentrizität auf die Interferenzen in der Nähe des Primärfleckes klein blieb. Störend bemerkbar machte sich, wie schon erwähnt, die Neigung der Blättchen zur Verkrümmung und Verbiegung, sie äußerte sich in den Aufnahmen darin, daß die Interferenzen wegen der einseitig stärkeren Absorption auf der einen Filmhälfte weniger zahlreich und intensiv auftraten und unter Umständen gänzlich fehlten, wodurch die Ausdeutung erschwert wurde. Eine Drehung der Blättchen während der Belichtung wurde im allgemeinen nicht vorgenommen, da sie zwar gleichmäßigere Interferenzen lieferte, andererseits aber wegen der wenig geeigneten Blättchenform sehr schwierige Korrekturen erforderte und etwaige Effekte der Rekristallisation, besonders bei den getemperten Proben, verdeckt hätte.

Sämtliche Aufnahmen wurden mit einer Müllerröhre mit Kupferantikathode und Lindemannfenster in einer Präzisionskamera mit 99,97 mm Filmdurchmesser hergestellt. Die Röhrenspannung betrug etwa 40 Kilovolt bei 7 Milliamperebelastung. Die Belichtungszeiten sind in der Tab. 1 angegeben. Es stellte sich im Laufe der Untersuchungen heraus, daß bei manchen Proben erst nach sehr langer Belichtung weitere Einzelheiten des Interferenzmusters z. B. verwaschene Streifen auftraten, weshalb die Versuche zum Teil wiederholt werden mußten. Durch besondere Kontrollaufnahmen wurde die spektrale Reinheit der benutzten Kupferstrahlung geprüft.²⁾ Die

1) C. H. Johansson und J. O. Linde, *Ann. Phys.* 78. S. 439. 1925.

2) Im Verlaufe der Untersuchung stellte es sich heraus, daß die stark benutzte Röntgenröhre auf der Kupferantikathode einen vom Heizdraht herrührenden Wolframbeschlag erhalten hatte. Die Linien $W_0/L\alpha_1$ und $W_0/L\beta_1$ wurden infolgedessen beobachtet. In den Tabellen sind die hiervon herrührenden fremden Interferenzen fortgelassen.

Auswertung der Filme erfolgte auf graphischem Wege an Hand besonders zu diesem Zweck entworfener Nomogramme, von denen eins in der Fig. 1 verkleinert wiedergegeben ist. (Vgl. S. 943). Das benutzte graphische Verfahren hat sich für die beabsichtigten Zwecke, bei denen es zunächst mehr auf den qualitativen Nachweis neu auftretender Interferenzlinien handelte, außerordentlich gut bewährt, es wurde auch für die quantitative Bestimmung der Gitterkonstanten verwendet, wodurch die Rechenarbeit sehr stark verringert werden konnte. Die Genauigkeit ist annähernd dieselbe, wie sie mit den rechnerischen Methoden in Anbetracht der vielen möglichen Fehlerquellen erreicht werden kann. Korrekturen wegen Stäbchendicke und Exzentrizität wurden anfänglich vorgenommen. Sie waren aber bei dem großen Kameraradius so klein, daß sie im allgemeinen vernachlässigt werden konnten.

Ergebnisse

a) Legierungen mit Molenbruch 0,500 Cu

Die Tab. 4 am Schluß enthält die Ergebnisse der Auswertung der Debye-Scherrerdiagramme der Proben Nr. 106 (getempert und mäßig gekühlt) und 107 (nicht getempert).

Die Auswertung dieser Diagramme ergibt folgendes: Die nicht getemperte Legierung, Film Nr. 107, zeigt im Röntgenbild in der Hauptsache ein *kubisch-flächenzentriertes* Gitter mit der Würfelkante $a = 3,83 \text{ \AA}$, das ungeordneten Mischkristallen mit 0,500 Molenbruch zuzuschreiben ist. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kirchner¹⁾, Bain²⁾, Lange³⁾, sowie von Johansson und Linde⁴⁾, aus denen sich der Wert der Gitterkonstante zu $a_0 = 3,84 \text{ \AA}$ ergibt, während neuerdings von Vegard⁵⁾ der Wert $a_0 = 3,880$ gefunden wurde. Nach der Additivitätsregel wäre $a = 3,847$. Daneben tritt jedoch, wenn auch viel schwächer ausgeprägt und deshalb nicht mit der gleichen Genauigkeit zu messen, ein *tetragonales* Gitter auf mit den Kantenlängen $a_0 = 3,856 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,61 \text{ \AA}$, mit dem

1) F. Kirchner, Ann. d. Phys. 69. S. 59. 1922.

2) E. C. Bain, Chem. met. Ing. 28. S. 21. 1923.

3) H. Lange, Ann. d. Phys. 76. S. 476. 1925.

4) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 78. S. 489. 1925.

5) L. Vegard und H. J. Dale, Zeitschr. f. Krist. 67. S. 148. 1928.

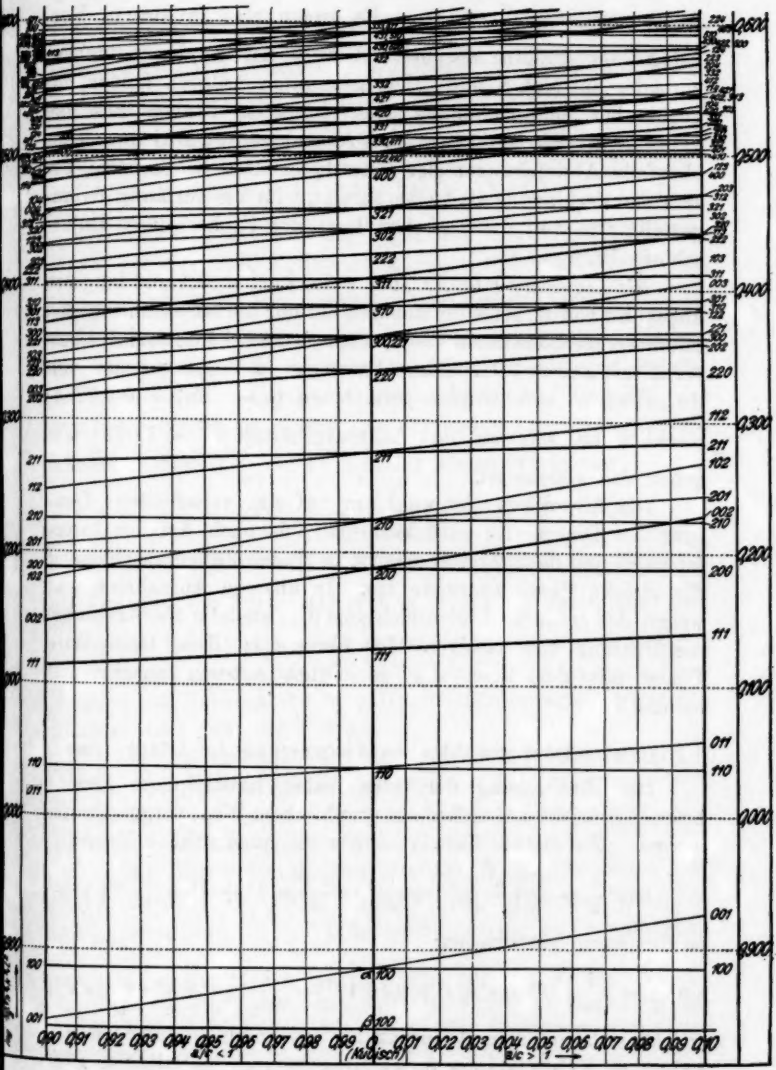


Fig. 1

Achsenverhältnis $\frac{a}{c} = 1,07$. Es treten also in diesem Vorbehandlungsstadium anscheinend zwei Kristallphasen nebeneinander auf (vgl. S. 936). Die genannten Autoren fanden dagegen bei entsprechenden abgeschreckten Proben nur die kubische Mischkristallphase, mit Ausnahme von Bain, welcher ebenfalls Abweichungen der Gitterkonstanten beobachtete, die er einer Verbindung CuAu zuschreibt. Es sei vorläufig dahingestellt, wie weit die Vorbehandlung der Proben diese Unterschiede bedingt.

Die Legierung Film Nr. 106, welche getempert und langsam abgekühlt wurde, zeigt im Röntgenbild nur die *tetragonale Phase*, mit den Gitterkonstanten $a = 3,891$, $c = 3,64$ Å und dem Achsenverhältnis $a : c = 1,07$. Diese Parameter weichen von den von Johansson und Linde gefundenen ($a = 3,98$, $c = 3,72$ Å) merklich ab, während das Achsenverhältnis ($\frac{a}{c} = 1,069$) fast genau das gleiche ist.

Die Abweichung ist wohl nur auf eine verschiedene Deutung der Diagramme zurückzuführen, da nach Art der Interferenzen und nach ihrer Intensität in beiden Fällen anscheinend die gleiche Phase zugrunde lag. In unseren Aufnahmen war wegen des größeren Linienreichtums (Cu- anstelle Fe-Strahlung) die Deutung zuverlässiger. Im übrigen ist diese tetragonale Phase mit derjenigen der genannten Autoren anscheinend identisch.

Hilfsmittel der graphischen Auswertung der Diagramme

Die Bestimmung der tetragonalen Kristallphase konnte besonders leicht und sicher auf graphischem Wege vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke wurde die quadratische Form:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left(h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right)$$

in der Form geschrieben:

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 [h^2 + k^2 + l^2 + \varepsilon(2 + \varepsilon)l^2] = \left(\frac{\lambda}{2a} \right)^2 [h^2 + k^2 + l^2 + \kappa^2 l^2],$$

welche sich von dem Ausdruck für die quadratische Form im kubischen Kristallsystem durch Hinzufügung des Gliedes: $\kappa^2 l^2$ unterscheidet. Der Koeffizient $\kappa^2 = \varepsilon(2 + \varepsilon)$ ist eine Funktion des

Achsenverhältnisses, welches mit der Größe ε durch die Beziehung $1 + \varepsilon = \frac{a}{c}$ verknüpft ist. Bezeichnen wir zur Abkürzung die Größe $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ mit Q , die Größe: $\sqrt{Q^2 + x^2 l^2}$ mit Q^* , so findet man den Winkel $\frac{\vartheta}{2}$ aus $\sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda}{2a} Q^*$. Diese Formel läßt sich in logarithmischer Form wie folgt schreiben:

$$\log \sin \frac{\vartheta}{2} + \log a = \log \frac{\lambda}{2} + \log Q^*.$$

Trägt man nun mit Hilfe der gegebenen Werte für die Wellenlänge der K_α - und K_β -Strahlung von Kupfer die Werte von $\log \frac{\lambda}{2} + \log Q^*$ für eine kontinuierliche Reihenfolge des Achsenverhältnisses $a : c$ (Abszisse) auf, so erhält man ein zur graphischen Auswertung sehr gut geeignetes Nomogramm, wie es in anderer Art auch von A. W. Hull¹⁾ angegeben worden ist. Im vorliegenden Falle genügt es, dieses Netz für kleine Abweichungen vom kubischen System ($\frac{a}{c} = 1$) d. h. für kleine Werte von

$$\varepsilon = -0,03; -0,02; -0,01; 0,00; 0,01; 0,02; 0,03; \dots$$

zu zeichnen. Die Kurven, welche den Verlauf von $\log \sin \frac{\vartheta}{2}$ als Funktion der Parameter Q^* und $\frac{a}{c} = 1 + \varepsilon$ darstellen, sind in diesem Teildiaagramm fast genau *geradlinig*, wie in Fig. 1.²⁾ Man erkennt daraus, wie die kubischen Formen je nach ihrer Stellung am Achsenkreuz in entsprechende tetragonale Formen zerfallen und zwar die Flächen:

a) Mit lauter *gleichen* Indizes (z. B. 111; 222 usw., allgemein hhh) wieder nur in eine Form: $\{hhh\}$.

b) Mit *zwei gleichen* Indizes (z. B. hll , hhl) in je zwei Formen: $\{hll\}$ und $\{llh\}$ bzw. $\{hhl\}$ und $\{lhh\}$.

c) Mit lauter *verschiedenen* Indizes in drei Formen: z. B. $\{321\}$ in $\{321\}$, $\{312\}$ und $\{213\}$ usw., allgemein $\{hkl\}$ in $\{hkl\}$, $\{klh\}$ und $\{lkh\}$. Trägt man nun auf einen passenden

1) A. W. Hull, Phys. Rev. 17. S. 571. 1921.

2) In der Fig. 1 sind außer der Linie β (100) nur die Linien der K_α -Interferenzen gezeichnet. Die dem allseitig flächenzentrierten Gitter zugehörigen Interferenzen sind vor den übrigen durch ihre Stärke hervorgehoben.

Papierstreifen im gleichen Maßstabe wie bei der Zeichnung des Netzes die Werte der gemessenen $\log \sin \frac{\vartheta}{2}$ auf, so läßt sich durch Verschieben des Streifens in horizontaler und in vertikaler Richtung eine Stellung finden, bei welcher die beobachteten Interferenzlinien mit den Linien des Netzes zur Deckung kommen. Sucht man auf der im Netz gezeichneten vertikalen Skala die Stelle auf, wo die 0-Linie des Papierstreifens liegt, das ist die Linie, welche dem Wert $\sin \frac{\vartheta}{2} = 1$, also $\log \sin \frac{\vartheta}{2} = 0$ entspricht, so gibt die gewonnene Zahl den Logarithmus der Gitterkonstanten (a) an, wie aus der Formel:

$$\log \sin \frac{\vartheta}{2} = \log \frac{\lambda}{2} - \log a + \log Q^*$$

hervorgeht.¹⁾

Die Ausdeutung der Aufnahmen Filme Nr. 106 und 107 auf diesem Wege zeigt, daß neben den für das allseitig flächenzentrierte kubische bzw. tetragonale Gitter charakteristischen Interferenzen, die in den Filmen mit besonderer Stärke erscheinen, noch Interferenzen mit *ungemischten* Indizes auftreten, die einem einfachen Gitter mit gleichen Dimensionen entsprechen. Solche Linien werden auch als „Überstrukturlinien“ bezeichnet. Später wird darauf näher eingegangen werden.

b) Legierungen mit Molenbruch 0,600

Die Tab. 5 am Schluß enthält die Ergebnisse der Auswertung. Die Auswertung der Filme Nr. 170 und 172 führt zu folgendem Ergebnis: Beide Legierungen weisen eine *ausgesprochene Sammelkristallisation* auf, die durch das lange Tempern entstanden sein dürfte. Die Legierung Film Nr. 170 läßt sich zwanglos auf ein *kubisch-flächenzentriertes Raumgitter* beziehen, was dem ungeordneten Mischkristallzustand entspricht.²⁾ Als Gitterkonstante ergibt sich der Wert $a = 3,802 \text{ \AA}$. Nur zwei sehr schwache Linien, deren Existenz nicht einwandfrei festgestellt werden konnte, fügten sich nicht in das flächenzentrierte Schema ein, sie ließen sich aber als Wolframlinien deuten,

1) Die Skala für $\log a$ ist im Netz der Fig. 1 auf dem äußeren Rand angebracht. Dabei bedeutet z. B. 9,900 den $\log 0,900 - 1$.

2) Zum gleichen Ergebnis führt die Auswertung des Films Nr. 169.

durch welches die Antikathode verunreinigt war. Die Legierung Film Nr. 172, welche nach dem Tempern langsam abgekühlt wurde, weist dagegen eine ausgesprochene *tetragonale Struktur* auf (vgl. Tab. 5). Die Kantenlängen des tetragonalen Elementarkörpers ergeben sich zu: $a = 3,84 \text{ \AA}$, $c = 3,53 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis hat den Wert $a/c = 1,085$. Neben den für das flächenzentrierte tetragonale Gitter charakteristischen Linien treten wieder solche mit *gemischten* Indizes auf, aber mit *sehr viel schwächerer* Intensität (Überstrukturlinien). Hierdurch werden die Ergebnisse von Johansson und Linde in gewisser Weise bestätigt, nur ist die Deutung eine andere (vgl. S. 976).¹⁾ Es ist auffällig, daß bei diesem nicht exakt stöchiometrischen Molenbruch eine so ausgesprochen tetragonale Phase an Stelle des unregelmäßigen Mischkristalles auftritt, die in der Exaktheit der Orientierung ihrer Atome derjenigen mit dem genauen stöchiometrischen Verhältnis von 0,5 Molenbruch kaum nachsteht (vgl. S. 955).

c) Legierungen mit 0,450 Molenbruch

Das Diagramm der Probe Film Nr. 109 mit 0,450 Molenbruch Cu, die im gewalzten und nicht getemperten Zustand untersucht wurde²⁾, ergibt die Zugehörigkeit zu einem *kubisch-flächenzentrierten* Gitter mit der Kantenlänge $3,87 \text{ \AA}$, wie sie der entsprechende Mischkristall mit vollkommen regelloser Substitution der Goldatome an Stelle der Kupferatome nach

1) Im Nachtrag zur Korrektur der obengenannten Arbeit wird angegeben, daß das Achsenverhältnis der tetragonalen Legierungen zwischen einem Goldgehalt von 0,50—0,40 Molenbruch abnimmt. ($a/c = 1,069$ bei 0,500, 1,072 bei 0,450, 1,068 bei 0,420, 1,028 bei 0,36 Molenbruch.) Es scheint aber in der Nähe von 0,400 Molenbruch eine raschere Annäherung an den kubischen Bau aufzutreten, als im Zwischengebiet zwischen 0,50 und 0,40. Der hier gefundene abweichende Wert $a/c = 1,085$ könnte durch eine bessere Annäherung der vorliegenden Probe an die vollkommene Orientierung hervorgerufen sein, wie sich auch aus den Ausführungen der genannten Autoren entnehmen läßt.

2) Damit in Übereinstimmung sind die Interferenzlinien des Diagrammes ganz einheitlich, besitzen aber eine ziemliche Breite. Dies deutet darauf hin, daß die Legierung sich in einem sehr feinkörnigen Zustand befindet. Es sind keinerlei Spuren von Sammelkristallisation bemerkbar.

der Additivitätsregel aufweisen sollte.¹⁾ Die Auswertung des Diagrammes ist in der Tab. 4 enthalten.

Es sei erwähnt, daß bei einer *getemperten* und langsam abgekühlten Probe gleicher Molzusammensetzung Johansson und Linde ein *tetragonales Gitter* mit dem Achsenverhältnis 1,071 fanden.²⁾

d) Legierungen mit 0,750 Molenbruch

Obgleich diese Legierungen kein unmittelbares Interesse für den Nachweis der Tammannschen Resistenzgrenzen besitzen, wurde dennoch ihr Feinbau in verschiedenen Arten der Vorbehandlung näher studiert, teils zur Nachprüfung der Ergebnisse von Johansson und Linde²⁾, teils zur Feststellung, wie weit eine geordnete normale Verteilung im Sinne Tammanns wirklich zutrifft. In den Diagrammen der Legierungen Film Nr. 207 (getempert und abgeschreckt) und Film Nr. 205 (getempert und langsam gekühlt), des weiteren in Film Nr. 252 (ungetempert und abgeschreckt) sind die Interferenzlinien durchweg nicht gleichmäßig geschwärzt, sondern bestehen aus mehr oder minder großen Pünktchen, als Zeichen dafür, daß beim Tempern eine erhebliche Sammelkristallisation eingetreten ist. Bei der Probe Film Nr. 205 treten neben diesen Interferenzen noch eine Anzahl breite verwaschene Bänder auf (in der Tab. 6 mit den Buchstaben a bis o bezeichnet), die erst bei 5stündiger Belichtung deutlicher werden. Das Ergebnis der Auswertung ist in der Tab. 6 niedergelegt. Die Legierung Film Nr. 252, welche im ungetemperten Zustande abgeschreckt wurde, zeigt im wesentlichen die *kubische Mischkristallphase* mit der Gitterkonstante $a = 3,724 \text{ \AA}$. Daneben tritt durch etwa 5 zusätzliche schwache Interferenzen kenntlich eine zweite Kristallphase auf, die wahrscheinlich der chemischen Verbindung Cu_3Au entspricht. Nach Johansson und Linde sollte dieses Raumgitter, das aus dem flächenzentrierten Goldgitter durch Ersatz von je drei auf den Flächenmitten des Elementarwürfels liegenden Au-Atomen durch Cu-Atome hervorgeht, erst bei langsamer Abkühlung einer getemperten Legierung gleicher Zusammensetzung erhalten werden; die verschiedene Vorbehandlung scheint sonach von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. Die Legierung Film Nr. 207, welche lange

1) L. Vegard a. a. O.

2) C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O. S. 447 ff.

getempert und abgeschreckt wurde, zeigt im Röntgenbild fast ausschließlich die kubische Mischkristallphase mit der Gitterkonstante $a = 3,71$. Einige sehr schwache Interferenzen, die sich z. T. als von der Wo-L-Strahlung herrührend erwiesen, deuten darauf hin, daß eine zweite kubische Phase, wahrscheinlich die Verbindung Cu_3Au , in geringer Menge auftritt. Die getemperte und langsam gekühlte Legierung Film Nr. 205 zeigt neben scharfen Interferenzen noch eine Anzahl breite verwaschene Streifen, die erst bei 5 stündiger Belichtung deutlicher werden. Es sind also anscheinend zwei verschiedene Kristallphasen in der Probe vorhanden mit sehr verschiedener Korngröße. Die eine läßt sich wie Tabelle 6 zeigt einigermaßen mit der Verbindung Cu_3Au bzw. einem Mischkristall dieser Verbindung mit Cu bzw. Au identifizieren, die höher disperse Phase ist anscheinend ebenfalls kubisch aber mit einer doppelt so großen Gitterkonstante. Eine exakte Deutung konnte an Hand des vorliegenden Materials nicht erfolgen. Die Aufnahme Film Nr. 220, welche durch Wiederholung von der Legierung Film Nr. 207 jedoch mit 5 stündiger Belichtung gewonnen wurde, zeigt ein komplexes Verhalten. Die Linien der einen Filmhälfte, welche relativ stark und breit erscheinen, passen auf ein flächenzentriert kubisches Gitter mit der Kantenlänge $a = 3,74 \text{ \AA}$. Einige schwache weitere Interferenzen lassen sich zwanglos als Überstrukturlinien deuten, die einer gewissen Ordnung der Atome bzw. einer in gewisser Menge vorhandenen neuen Kristallphase ihre Entstehung verdanken. Die Linien auf der anderen Filmhälfte dagegen, welche schmaler und weniger intensiv erscheinen, decken sich zum Teil mit den genannten Linien und gehören derselben Mischkristallphase an, daneben treten Linien auf, die der Verbindung Cu_3Au entsprechen. Es ist nicht leicht, diese Widersprüche aufzuklären. Man müßte annehmen, daß die genannte Legierung nicht homogen ist, sondern aus wenigstens zwei kristallinen Phasen besteht, die auf den Außen- und Innenschichten der Probe auftreten.

e) Legierungen mit 0,625, 0,600 und 0,500 Molenbruch, denen durch Salpetersäure ein Bruchteil der gesamten Kupfermenge entzogen wurde

Um zu prüfen, ob bei dem Herauslösen verschieden großer Kupfermengen aus den Legierungen Änderungen des Raum-

gitters der vorliegenden kristallographischen Phasen bzw. der Mischkristalle mit normaler Verteilung eintreten, wurden die Legierungen mit 0,500 und 0,625 Molenbruch, erstere im getemperten, letztere im ungetemperten Zustand untersucht¹⁾, aus denen gemäß der Tabelle auf S. 933 einmal nur verschwindend wenig (insgesamt 0,93 Proz.), das andere Mal fast quantitativ die gesamte Menge des in der Legierung enthaltenen Kupfers durch Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 und 1,5 und der Temperatur von 22° nach einer Einwirkungsdauer von insgesamt 90 Tagen herausgelöst war. Die Legierungen blieben dabei, wenigstens äußerlich, in ihrem Gefüge unverändert. Die röntgenographische Untersuchung ergab gemäß Tab. 7 folgendes:

Das Röntgenbild Film Nr. 239 der vorhergenannten edlen Legierung mit 0,500 Molenbruch zeigte gegenüber der nicht dem Angriff der Salpetersäure ausgesetzten Legierung gleicher Zusammensetzung und Vorbehandlung (Röntgenbild Film Nr. 106) keinen wesentlichen Unterschied (vgl. Tab. 4). Die Gitterkonstante des tetragonalen Gitters erhält den Wert 3,89 Å und das Achsenverhältnis a/c vergrößert sich von 1,08 auf 1,09. Es ist wahrscheinlich, daß dieser Befund mit der Art des Auflösungsprozesses zusammenhängt, worauf noch eingegangen werden wird.

Ein Zwischenstadium zwischen der edlen und der unedlen Legierung stellt die Legierung Film Nr. 250 mit 0,600 Molenbruch dar. Aus dem Röntgendiagramm ergibt sich, gemäß Tab. 5, daß nach dem Herauslösen von 32,9 Proz. der gesamten Kupfermenge an Stelle des vorher einheitlichen tetragonalen Gitters nun zwei kubische Gitter auftreten. Das eine entspricht in seinen Dimensionen angenähert dem reinen Goldgitter (Gitterkonstante 4,025 Å an Stelle von 4,080 Å bei reinem Gold) das andere hat fast die gleichen Dimensionen des ursprünglichen Mischkristallgitters.²⁾

1) Bei den nach Abschluß der Lösungsversuche vorgenommenen Röntgenuntersuchungen stand leider nur noch die ungetemperte Legierung zur Verfügung.

2) Erhebliche Unterschiede zwischen der während der Belichtung feststehenden (Film Nr. 250) und der kontinuierlich gedrehten Probe (Film Nr. 251) ließen sich nicht feststellen.

Tabelle 7
Vergleich der verschiedenen Legierungen

Legierung Film Nr.	Molen- bruch Cu	Vorbehand- lung der Legierung	Chem. Verhalten	Auftretende Kristallarten im Röntgen- diagramm	Kristall- system	a in Å	c in Å	V in Å ³	Spez. Gew. aus Röntgen- daten	Spez. Gew. beob. ¹⁾	Spez. Gew. interpoliert
109	0,450	gewalzt, <i>nicht</i> getempert, sehr fein- körnig	edel	Mischkrist. (mit statist. Verteilung)	kub.	3,87	—	57,96	15,30	—	15,40
107	0,500	gewalzt, <i>nicht</i> getempert feinkörnig	nahezu edel	im wesentl. Mischkrist. + Verbind.	kub.	3,88	—	56,18	15,22	14,9	14,9
106	0,500	gewalzt, ge- tempert und mäßig lange abgekühlt, grobkörnig	nahezu edel	im wesentl. Verbindung CuAu	tetrag.	3,89	3,64	55,11	15,52	14,8	14,8
239	0,500	wie Nr. 106, dann mit HNO ₃ (spez. Gew. 1,5) 0,93% der gesamten Cu-Menge herausgelöst	nahezu edel (0,93%)	Verbindung CuAu	tetrag.	3,89	3,66	55,39	15,48	14,60	14,8
280 (A)	0,600	gewalzt, <i>nicht</i> getempert, feinkörnig	sehr stark angreifb. (93,27%)	Misch- kristalle	kub.	3,785	—	54,23	14,17	13,76	13,9
170 (B)	0,600	gewalzt, ge- tempert und abgeschreckt, grobkörnig	wenig an- greifbar (4,74%)	Misch- kristalle	kub.	3,80	—	54,96	13,98	13,02	13,9
172 (C)	0,600	gewalzt, ge- tempert und langsam ge- kühlt grobkörnig	wenig an- greifbar (4,99%)	tetrag. Ver- bind. CuAu + Mischkrist.	tetrag. kub.	3,84	3,64	53,67	14,31	—	13,9
250/51	0,600	wie Nr. 172, dann mit HNO ₃ (spez. Gew. 1,5) 32,9% der ge- samten Cu- Menge her- ausgelöst	stark an- greifbar (32,9%)	kubische Misch- kristalle mit versch. Gitter- konstante	kub. kub.	4,025 3,772	— —	65,21 54,00	— —	— —	13,9 13,9

1) Die Kleinheit der für die Röntgenuntersuchungen gebrauchten Proben ließ keine größere Genauigkeit als $\pm 3\%$ als Mittelwert von je 20 Messungen zu.

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Legierung Film Nr.	Molen- bruch Cu	Vorbehand- lung der Legierung	Chem. Ver- halten	Auftretende Kristallarten	Kristall- systeme	a in Å (röntgenogr.)	c in Å	V in Å ³	Spez. Gew. aus Röntgen- daten	Spez. Gew. beob.)	Spez. Gew. berechnet
290	0,625	gewalzt, un- getempert, dann etwa 100% der ge- samten Cu- Menge mit HNO ₃ (spez. Gew. 1,5) herausgelöst	unedel	kub. Misch- kristalle mit versch. Gitter- konstante	kub.	4,04	—	65,90	etwa 19	—	13,6
					kub.	3,77	—	53,55	13,87	—	13,6
252	0,750	gewalzt, un- getempert u. abgeschreckt	unedel	Mischkrist. + Verbind. Cu ₃ Au	kub.	3,724	—	51,65	12,30	etwa 12	12,2
					kub.	3,724	—	51,65	12,30	etwa 12	12,20
220	0,750	gewalzt, ge- tempert und abgeschreckt wie 207	unedel	Verb. Cu ₃ Au + Mischkrist.	kub.	3,72	—	51,48	12,86	etwa 12	12,20
					kub.	3,71	—	52,00	12,80	etwa 12	12,20
205	0,750	gewalzt, lange getempert (5 Tage bei 700°) u. lang- sam gekühlt	unedel	Verb. Cu ₃ Au + hochdisp. kub. Kristall- art mit dopp. Kantenlänge	kub.	3,72	—	51,48	12,36	etwa 12	12,20
					kub.	7,44	—	—	—	etwa 12	12,20
207	0,750	wie Nr. 205 aber nach d. Temp. abge- schreckt	unedel	wesentlich Verbindung Cu ₃ Au	kub.	3,71	—	51,07	12,46	etwa 12	12,20

Bei der *unedlen* ungetemperten Legierung Film Nr. 290 mit 0,625 Molenbruch wurden nach Herauslösen der gesamten Kupfermenge ebenfalls zwei kubische Mischkristallgitter festgestellt, von denen das eine wieder annähernd mit dem Goldgitter zusammenfiel, das andere mit dem Gitter des ursprünglichen Mischkristalls.

Zusammenstellung der Ergebnisse

Zur Übersicht und zum Vergleich der gefundenen Gitterkonstanten der untersuchten Legierungen mit den berechneten

1) Die Kleinheit der für die Röntgenuntersuchungen gebrauchten Proben ließ keine größere Genauigkeit als $\pm 3\%$ als Mittelwert von je 20 Messungen zu.

Werten sind in der Tab. 7 die charakteristischen Daten zusammengestellt.

Zum Vergleich sind in den beiden letzten Spalten die beobachteten spez. Gewichte der Legierungen und die nach der linearen Interpolationsformel berechneten spez. Gewichte hinzugefügt, wobei als Wert für reines Gold $a = 4,08 \text{ \AA}$ ($s = 19,05$), für reines Kupfer $a = 3,613 \text{ \AA}$ ($s = 8,84$), zugrunde gelegt wurde.¹⁾

Trägt man die beobachteten Werte für die Kantenlängen a und c für Legierungen mit verschiedenen Molenbrüchen auf, so ergibt sich der Verlauf wie in Fig. 2 (S. 954).

Betrachten wir zunächst die Kurven der a - und c -Werte der tetragonalen Gitter bzw. der a -Werte der kubischen Gitter (in der Figur durch verschieden große leere Kreise und Punkte bezeichnet). Die beobachteten a -Werte der homogenisierten Legierungen (große leere Kreise) liegen bei Johansson und Linde²⁾ durchweg höher als sie sich aus der linearen Interpolation nach der gezeichneten Geraden zwischen den Punkten $3,613 \text{ \AA}$ (Cu 100 Proz.) und $4,08 \text{ \AA}$ (Au 100 Proz.) ergeben. Nach den Messungen von Kirchner und Lange (a. a. O.) (kleine leere Kreise) sollten dagegen die ungetemperten Legierungen angenähert der Vegardschen Additivitätsregel Genüge leisten.³⁾ Diese Unterschiede zwischen den verschiedenen Beobachtern müssen danach durch die Art der Vorbehandlung und das eventuelle Auftreten von Verbindungen entstanden sein. Im Gebiete von 0,500 Molenbruch Cu ergibt sich nach Johansson und Linde für die von ihnen untersuchten getemperten und langsam abgekühlten Legierungen eine allmähliche Zunahme und Wiederabnahme des Achsenverhältnisses a/c des tetragonalen Elementarkörpers. Die Kurve für die a -Werte steigt in diesem Gebiete stark an und erreicht das Maximum $a = 3,95 \text{ \AA}$ bei einem Molenbruch von 0,450, während gleichzeitig die c -Achse in annähernd dem gleichen Maße abnimmt, sie erreicht ein Minimum bei einem Molenbruch von 0,550 \AA .

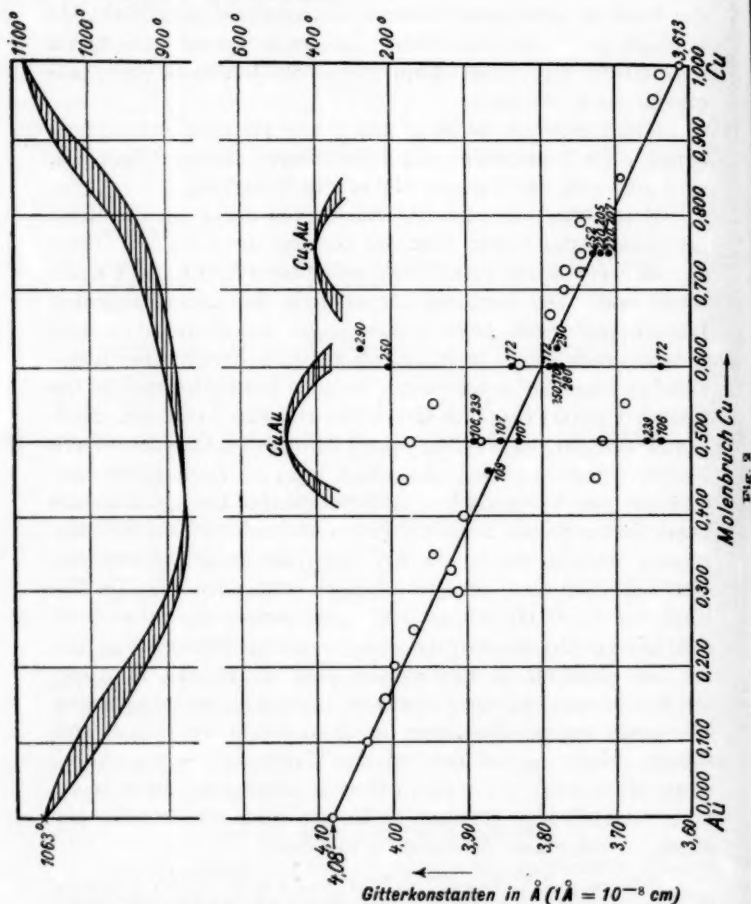
1) Daten nach L. Vegard u. Hj. Dale, a. a. O., S. 159. Die spez. Gewichte sind aus diesen Röntgendaten berechnet.

2) C. H. Johansson u. J. O. Linde, a. a. O. S. 452.

3) Anmerkung während der Korrektur: In einer während des Druckes der Arbeit erschienenen Veröffentlichung von L. Vegard u. Hjalmar Dale wurde dies durch genaue Vergleichsaufnahmen bestätigt.

Bei den von uns untersuchten Legierungen in dem Bereich von 0,400—0,800 Molenbruch (schwarze Kreise in Fig. 2) liegen die nicht getemperten Legierungen (Filme Nr. 109, 107 und 280)

← Temperatur in Celsiusgraden



angenähert auf der für die Mischkristalle mit ungeordnetem Ersatz des Cu durch Au nach der Additivitätsregel gezeichneten Geraden, in Übereinstimmung mit dem Befund der genannten

Autoren. Auch die Legierung (Film Nr. 170) mit 0,600 Molenbruch, die getempert und abgeschreckt wurde, liegt dicht in der Nähe der geraden Linie. Bei den getemperten Legierungen (Filme Nr. 172 und 106, sowie 239) mit tetragonalem Gitter konnte der von Johansson und Linde beobachtete starke Anstieg der Achse a nicht gefunden werden, vielmehr ändert sich a auch bei diesen Legierungen fast proportional mit dem Kupfergehalt.¹⁾ Die c -Achse dagegen nimmt in diesem Gebiete sehr stark ab und dementsprechend auch das Volumen der Elementarzelle. Dies bedeutet, daß bei der Bildung der tetragonalen Kristallphase in diesem Bereich der molekularen Zusammensetzung die Mischungsregel nicht befolgt wird, sondern daß eine gewisse Kontraktion des Gitters zustande kommt.

Im Intervall mit etwa 0,750 Molenbruch wurde von Bain (1923) später genauer von Johansson und Linde ebenfalls das Auftreten einer neuen Kristallphase mit kubischem Gitter röntgenographisch festgestellt. Nach Kurnakow, Zemczuzny und Zasetablew (l. c.) handelt es sich hierbei um die durch besonders geringe elektrische Widerstandswerte ausgezeichnete intermetallische Verbindung Cu_3Au . Die Gitterkonstante dieser Verbindung wurde von Johansson und Linde zu $a = 3,75 \text{ \AA}$ bestimmt (näheres vgl. S. 967). Von den von uns untersuchten Legierungen weisen die getemperten Proben (Filme Nr. 220, 205, 207) im wesentlichen die Verbindung Cu_3Au neben Mischkristallen auf, auch die nicht getemperte und abgeschreckte Probe (Film Nr. 252) mit 0,750 Molenbruch zeigt neben der Hauptmenge der Mischkristalle diese Verbindung.

Die auffällige Abweichung der Gitterkonstanten in diesen beiden durch besonders einfache chemisch-stöchiometrische Zusammensetzung charakterisierten Gebieten des Zustandsdiagrammes von der Additivitätsregel (gerade Linie der Fig. 2) läßt sich wohl am einfachsten so erklären, daß sich auch beiderseits der Zusammensetzung einfacher Proportionen eine gewisse Menge der neuen Kristallphasen (chemische Verbindungen CuAu und Cu_3Au) bildet, und daß die überschüssigen Atome sich nach Zufall in das Gitter dieser Phasen einordnen. Dies erscheint nach dem von Kurnakow, Zemczuzny und

1) Der Unterschied beruht auf einer verschiedenartigen Deutung der Interferenzen.

Zasetablew im oberen Teil der Fig. 2 eingezeichneten Zustandsdiagramm des Systems Cu—Au (für den Fall echter Gleichgewichte) gut möglich. Die bei hohen Temperaturen homogenen Mischkristalle von verschiedener Zusammensetzung wandeln sich in einem gewissen Temperaturintervall zu Mischkristallen der chemischen Verbindung mit Cu oder Au um. Dabei können unter Umständen Ungleichgewichte auftreten, wodurch Mischkristalle mit Zonenbau oder auch mehrere Phasen entstehen, wenn die Reaktionen nicht zu Ende verlaufen und ein Teil der ursprünglichen Mischkristalle noch vorhanden ist. Die Röntgenbilder (Filme Nr. 252, 220 und 207) weisen in der Tat zwei Phasen, Mischkristalle der Verbindung und ursprüngliche Mischkristalle, auf, womit die Gitterkonstante im Einklang steht. Je nach der Menge der nicht stöchiometrisch eingelagerten Atome ist zu erwarten, daß die Gitterdimensionen insbesondere das Verhältnis der *a*- zur *c*-Achse sich ändern, wie es auch beobachtet wird.

5. Über die Tammannschen normalen Verteilungen und die Struktur der Legierungen im allgemeinen

Nach Tammann (l. c.) lassen sich 4 Typen von Verteilungen zweier Atomarten in einem Raumgitter unterscheiden:

1. Die normalen Verteilungen, die zugleich der Symmetrie des Kristallgitters genügen und den besten Grad der möglichen Durchmischung beider Atomarten verkörpern sollen. Tammann drückt dieses mit den Worten aus: „In diesem Sinne darf man für einen normalen Mischkristall eine Atomverteilung fordern, bei der die Zahl der Gittergeraden gleicher Besetzung ohne Anhäufungen in einer Gruppe in gleichwertigen Richtungen einander gleich sind, und den geringsten, mit der Zahl dieser Geraden in anderen ebenfalls gleichwertigen Richtungen verträglichen Wert haben.“ Die normalen Verteilungen stellen sich bei Temperaturen, bei denen ein Platzwechsel der Atome im Raumgitter auftreten kann, von selbst her. Auch nach Abkühlung des Mischkristalles mit normaler Verteilung kann diese ohne merkliche Schwankungen dauernd bestehen bleiben, ebenso kann sie sich bei langsamer Abkühlung eines aus der Schmelze kristallisierten Mischkristalles einstellen. *Die normale Verteilung soll also bei allen Temperaturen die absolut stabile Verteilungsart sein.*

2. Abnorme Verteilungen, deren Symmetrie bei relativ guter Durchmischung eine niedrigere ist als sie durch die Art der Gitter der reinen Komponenten vorgeschrieben wird. Diese Verteilungen sollen bei hinreichend hoher Temperatur unter Änderung des Gitters in die normalen übergehen.

3. Abnorme Verteilungen, die der Symmetrie des Gitters entsprechen, nicht aber der Forderung der bestmöglichen Durchmischung. Die Entstehung dieser Verteilungen ist um so unwahrscheinlicher, je größer in ihnen die örtlichen Anhäufungen einer Atomart sind. Bei Temperaturen, in denen Diffusionen im Gitter eintreten können, werden sie in die normalen Verteilungen übergehen. Bei niedrigen Temperaturen können sie jedenfalls nur in sehr kleinen Gitterbezirken vorkommen.

4. Die völlig ungeordnete (statistische) Verteilung der beiden Atomarten über die im Gitter der einen Komponenten möglichen Punktlagen. (Mischkristalle im gewöhnlichen Sinne.) Diese Verteilung entsteht immer dann, wenn die Atome bei schneller Kristallisation gezwungen werden, die Gitterplätze zu besetzen, wenn Diffusion nicht stattfindet.

Neben diesen 4 Typen unterscheidet Tammann noch regellose Verteilungen im Kristallgitter mit orientierten Anhäufungen einer Atomart in Form von Fäden oder Lamellen und abnorme Verteilungen, in denen in größeren Bezirken des Raumgitters orientierte Anhäufung der Atome einer Art auftritt. Es ist im letzteren Falle allerdings die Frage, wie weit hier nicht schon von einer Entmischung beider Komponenten, speziell in Form von orientierten Ausscheidungen einer Kristallart innerhalb der anderen gesprochen werden kann.

Auf geistreiche Weise hat Tammann die normalen Atomverteilungen im einfachen, körperzentrierten — und allseitig — flächenzentrierten kubischen Raumgitter abgeleitet und gezeigt, daß besonders einfache Strukturen sich für Mischungen ergeben, bei denen der Molenbruch $m = x : (x + y) = n/8$ ist (n = ganze Zahl). Bemerkenswert ist, daß für jeden Molenbruch nur je eine normale Verteilung konstruiert werden kann, entsprechend dem Vorkommen nur je eines absolut stabilen Mischkristalls. Nicht normale Verteilungen gibt es zahlreiche, insbesondere sind die anomalen Verteilungen wegen der Erfüllung der bestmöglichen Durchmischung, aber nicht der

Symmetrieforderung, wenn auch nicht absolut stabil, so doch existenzfähig.

An diese Vorstellungen, so einleuchtend und fast selbstverständlich sie auch erscheinen mögen, knüpfen sich eine große Anzahl von Fragen prinzipieller Art und auch kritische Einwände, auf die kurz eingegangen werden soll.

1. Inwiefern unterscheidet sich eine geordnete Verteilung in einem Mischkristall mit einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung von einer chemischen Verbindung, die die gleiche Struktur aufweist? Tammann¹⁾ selbst meint vom strukturellen Standpunkt aus, daß an sich auf Grund der Konstellation der Atomschwerpunkte kein Unterschied bestünde, sondern daß die Frage erst durch die Anordnung der (Valenz-) Elektronen und ihre Beziehungen zu den Atomkernen entschieden werden könne. Rosenhain²⁾ glaubt vom strukturellen Standpunkt aus einen Unterschied feststellen zu können, insofern als sich die Verbindungen gegenüber den Mischkristallen durch ein kompliziertes von denen der Komponenten verschiedenes Gitter unterscheiden lassen. Beide Anschauungen lassen sich nicht mit den neueren Erfahrungen über den Bau der metallischen Verbindungen befriedigend vereinbaren. Es zeigt sich, daß bei den festen Metallverbindungen, wie auch bei den Mischkristallen, im wesentlichen zwei Typen existieren, die folgendermaßen unterschieden werden.

1. a) *Intermetallische Verbindung mit neuem Gittertypus.* — Das Gitter der intermetallischen Verbindung ist von dem der reinen Komponenten mehr oder minder verschieden. Entweder tritt ein völlig neuer Gittertypus auf, oder die Atome der einen Art besetzen neue Plätze im Gitter, die bisher nicht durch Atome der anderen Art besetzt waren, wie z. B. im System Cu—Al, wo beide Komponenten ein kubisch flächenzentriertes Gitter besitzen, während z. B. die Verbindung CuAl₂ ein tetragonal-körperzentriertes Gitter mit 4 Molekülen in der Elementarzelle aufweist. Noch kompliziertere Verhältnisse ergeben sich, wenn die Gitter der reinen Komponenten im isolierten Zustand nicht gleich sind, wie z. B. beim

1) G. Tammann, l. c., S. 165/166.

2) W. Rosenhain, Chem. and Met. Eng. 28. S. 442. 1923.

System Cu-Zn (Messing), Cu-Sn, Au-Zn, Cr-C, Fe-Si, W-C. Beispielsweise besitzt die Verbindung CuZn eine Struktur wie CsCl, bei der die eine Atomsorte das Gitter der anderen zentriert. Der γ -Mischkristall im Gebiete von 38,3 – 32,3% Cu stellt sogar einen Aufbau mit 52 Atomen in der Elementarzelle dar.

Dieser Typus der chemischen Verbindungen ist der, welcher gewöhnlich auch bei den chemischen Verbindungen der Metalle mit Nichtmetallatomen, z. B. bei den Halogensalzen, Oxyden, Sulfiden usw. auftritt.

1. b) *Intermetallische Verbindung mit ursprünglichem Gittertypus und regelmäßigem Atomersatz.* — Das Gitter der intermetallischen Verbindung ist von demjenigen der reinen Komponenten (*A* oder *B*) nur dadurch verschieden, daß z. B. die Atomsorte *B* in gesetzmäßiger Weise einen Teil der bisher durch die Atome (*A*) eingenommenen Punktlagen in der Elementarzelle ersetzt, daß neue Punktlagen aber nicht auftreten. Dabei kann eine Verzerrung des Gitters unter Erniedrigung der Symmetrie zustandekommen. Diesen Typus der chemischen Verbindungen beobachtet man weit seltener als den erstgenannten, er ist im wesentlichen auf die intermetallischen Verbindungen beschränkt. Z. B. gehören ihm die Verbindungen AuCu₃, AuCu, PdCu, IrOs, TeSb, CSi usw. an. Von den Verbindungen mit Nichtmetallatomen sind hierzu die Verbindungen vom CsCl-Typus zu rechnen.

Der zweite Typus von chemischen Verbindungen, der, wie wir sehen, wesentlich auf die intermetallischen Verbindungen beschränkt ist, kann rein strukturell, abgesehen von der Elektronenverteilung, sehr wohl auch eine normale Verteilung im Sinne Tammanns vorstellen, wenngleich die Verschiedenheit der auftretenden Typen nicht recht damit zu vereinbaren ist. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus sind diese Legierungen nach ihrem thermischen und elektrischen Verhalten in den meisten Fällen als intermetallische Verbindungen aufgefaßt und beschrieben worden. Derartige Verbindungen werden im allgemeinen (zum Unterschied von der normalen Tammannschen Verteilung) nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständig sein, und es sei darauf hingewiesen, daß die oft bemerkten Widersprüche, die sich in den Beob-

achtungen der einzelnen Autoren finden, in den meisten Fällen durch mangelhafte Einstellung der Gleichgewichte und Überschreitung der Stabilitätsgrenzen erklärbar sind.

Es läßt sich danach die Frage, ob die in den Zustandsdiagrammen festgestellten neuen Phasen chemische Verbindungen oder normale Verteilungen im Tammannschen Sinne darstellen, in gewissem Sinne durch die röntgenographische Untersuchung entscheiden. Type 1. *a* stellt überhaupt keine normale Verteilung, sondern ein vollkommen neues Gitter dar, ihr Interferenzmuster wird völlig von dem der Komponenten verschieden sein. Bei Type 1. *b* würde das Interferenzmuster der Komponenten im großen und ganzen erhalten bleiben, aber durch die regelmäßige Substitution in gewisser, genau berechenbarer Weise abgeändert sein. (Vgl. S. 962 ff.) Da aber die normalen Verteilungen für jede Zusammensetzung von vornherein festgelegt sind, so ergibt die röntgenographische Feststellung einer davon verschiedenen Struktur mit aller Sicherheit, daß die festgestellte Kristallart keine normale Verteilung darstellt. Häufen sich diese Fälle, so würden sie die Allgemeinheit der Tammannschen Vorstellung jedenfalls erheblich einschränken.

2. Auch bei den Legierungen mit nicht normaler (statistischer) Verteilung der einander ersetzenden Komponenten, die man als eigentliche Mischkristalle bezeichnet, kann man zwei verschiedene Typen unterscheiden, je nachdem wie die Einlagerung der Fremdatome in das Gitter der vorhandenen Atomsorte (meist diejenige mit der größeren Konzentration) vor sich geht.

2. a) *Mischkristalle mit Atoms substitution.* — Hier wird einfach eine dem Konzentrationsverhältnis der beiden Komponenten entsprechende Anzahl von Gitterpunkten, die vorher mit den Atomen *A* besetzt waren, nunmehr bei der Mischkristallbildung von den Atomen *B* eingenommen. Im allgemeinen findet der Ersatz eines einzelnen Atoms *A* durch ein Atom *B* statt, es sind aber auch Fälle beobachtet worden, in denen eine Gruppe von Atomen *A* durch eine Gruppe von Atomen *B*, sogar mit eventuell verschiedener Anzahl ersetzt wird. Bei CuAl-Legierungen soll nach Westgren und Phragmén¹⁾ eine Ersetzung von je drei Atomen Cu durch

1) A. Westgren und G. Phragmén, Nature 113. S. 122.

je zwei Atome Al im Konzentrationsintervall zwischen 16 bis 25 Proz. Al auftreten. (Komplexe Substitution im Elementarkörper mit 52 Atomen.)

2. b) *Mischkristalle mit Einlagerung der Fremdatome zwischen die vorhandenen Atome.* — Dieser Typus von Mischkristallen ist bisher hauptsächlich beim System Fe-C beobachtet worden. In austenitischen Stählen wurde von Westgren und Phragmén (a. a. O.) und von Wever-Rütten¹⁾ eine feste Lösung von C im γ -Eisen mit Erweiterung des Fe-Gitters beobachtet, bei welcher die C-Atome die Fe-Atome nicht nach Zufall vertreten, sondern vielmehr sich in die Zwischenräume zwischen den Fe-Atomen des flächenzentrierten kubischen Fe-Gitters einlagern. Es ist noch nicht entschieden, ob diese eingelagerten C-Atome an bestimmte neue strukturelle Punktlagen festgebunden sind, oder ob sie bis zu einem gewissen Grade im Eisengitter frei beweglich sind, wie etwa der überschüssige Sauerstoff in Oxyden oder das nicht stöchiometrisch gebundene Kristallwasser in den Salzhydraten und dergleichen (vagabundierende Kristallbausteine).

Nach R. Glocker²⁾ tritt diese Art von Mischkristallen nur bei begrenzter Mischbarkeit der Komponenten auf, während im allgemeinen und besonders bei lückenlosen Mischkristallreihen der einfache Atomersatz zu finden ist. Abgesehen von der speziellen Natur der einander ersetzenden Komponenten ist es verständlich, daß ein beliebiges Konzentrationsverhältnis nur schwierig bei Einlagerung der Fremdatome zwischen die anderen Atome hergestellt werden kann. Unsere Erkenntnisse reichen in dieser Beziehung zu einem abschließenden Urteil nicht aus.

Die Frage, ob sich in einem gegebenen Mischkristall der Atomersatz nach der ersten oder zweiten Art vollzieht, wird sich wohl meistens sowohl durch die Prüfung des spezifischen Gewichtes, wie durch die röntgenographische Untersuchung entscheiden lassen, wenn die substituierende Atomsorte in

1) F. Wever-P. Rütten, Mitteilung d. K. W. J. f. Eisenforschung III. S. 45. 1921; IV. S. 67. 1927; VI. S. 1. 1924.

2) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin, J. Springer, 1927.

ihrem Beugungsvermögen der vorhandenen Atomart nicht zu sehr nachsteht.

Auch die weitere Frage, inwiefern ein solcher Mischkristall mit gesetzmäßiger Einlagerung der zweiten Atomart in das Gitter der ersten von einer intermetallischen Verbindung (vgl. S. 959) verschieden ist, läßt sich bis zu einem gewissen Grade beantworten: Hat das Konzentrationsverhältnis einen einfachen stöchiometrischen Wert, so entspricht das Atomverhältnis der beiden Komponenten in jeder Elementarzelle dem Verhältnis zweier möglicher Punktlagen der zugehörigen Raumgruppe, ein struktureller Unterschied gegenüber einer chemischen Verbindung ist dann nicht bemerkbar. Auch die Röntgenuntersuchung würde dies bestätigen. Bei nichtstöchiometrischem Verhältnis der beiden Atomsorten läßt sich vermuten, daß ebenfalls pro Elementarkörper so viel als möglich Fremdatome und zwar in stöchiometrischem Verhältnis in die durch die Symmetrie des ursprünglichen Gitters gegebenen Lagen eintreten, und daß die überschüssigen Atome nicht an feste Plätze gebunden im Gitter beweglich sind. Es sei dabei von größeren Effekten wie Adsorption, orientierte Ausscheidung, submikroskopische Gitterbereiche von Fremdatomen und dergleichen abgesehen.

Alle diese Fragen bedürfen noch sehr der Klärung und Vertiefung durch weitere experimentelle Beobachtungen.

6. Über die Prüfung der Tammannschen normalen und abnormen Verteilungen mit Hilfe von Röntgenbeobachtungen

A. Normale Verteilungen

Wie M. v. Laue¹⁾ theoretisch abgeleitet hat, gibt ein Mischkristallgitter mit statistischer Verteilung der Atomkomponenten nach einem gegebenen Verhältnis, abgesehen von einer kleinen, durch die Änderung der Gitterdimensionen be-

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 56. S. 497. 1918; 78. S. 167. 1925. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Intensität der Interferenzen dem Quadrate des Strukturfaktors proportional ist, während nach der dynamischen Theorie von P. P. Ewald bei idealem Gitterbau die Intensität direkt proportional dem Strukturfaktor wäre. Ein solcher idealer Gitterbau wird schon bei reinen Stoffen selten beobachtet und ist in Mischkristallen noch weniger zu erwarten.

wirkten Verschiebung, und einer Erhöhung der unregelmäßig gestreuten Strahlung, dieselben scharfen Interferenzen, wie das Gitter der reinen Komponenten (bei lückenloser Mischbarkeit und gleichem Gittertypus der Komponenten) oder wie das Gitter der in der größeren Konzentration vorhandenen Komponente (bei nicht gleichem Typus der reinen Gitterkomponenten und begrenzter Mischbarkeit.¹⁾

Besitzen beispielsweise die beiden reinen Komponenten wie im vorliegenden Falle das Cu und Au je ein flächenzentriert-kubisches Gitter, so müssen in den Röntgenbildern alle Interferenzen ausgelöscht sein, die gemischte Indizes haben. Dies folgt aus der speziellen Art des Strukturfaktors, den wir im Falle des Goldgitters in der Form schreiben:

$$|\Sigma| = \psi_{Au} [1 + \cos \pi (h + k) + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (l + h)]$$

für ungemischte Indizes ($h k l$):

$$|\Sigma| = 4 \psi_{Au},$$

für gemischte Indizes ($h k l$):

$$|\Sigma| = 0.$$

Im entsprechenden Mischkristall mit statistischer Verteilung mit dem Molenbruch:

$$m = \frac{x}{x+y} \text{ Cu bzw. } \frac{y}{x+y} \text{ Au}$$

lautet der Strukturfaktor:

$$|\Sigma| = \left(\psi_{Cu} \cdot \frac{x}{x+y} + \psi_{Au} \frac{y}{x+y} \right) \cdot [1 + \cos \pi (h + k) + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (h + l)],$$

für ungemischte Indizes ($h k l$):

$$|\Sigma| = 4 \left(\psi_{Cu} \frac{x}{x+y} + \psi_{Au} \frac{y}{x+y} \right),$$

1) Abgesehen von den Fällen, wo bei verschiedenem Gittertypus der reinen Komponenten ein kristallographisch verschiedener Mischkristalltypus (in der Regel ein Zwischentypus) auftritt, wie z. B. im System Cu-Zn.

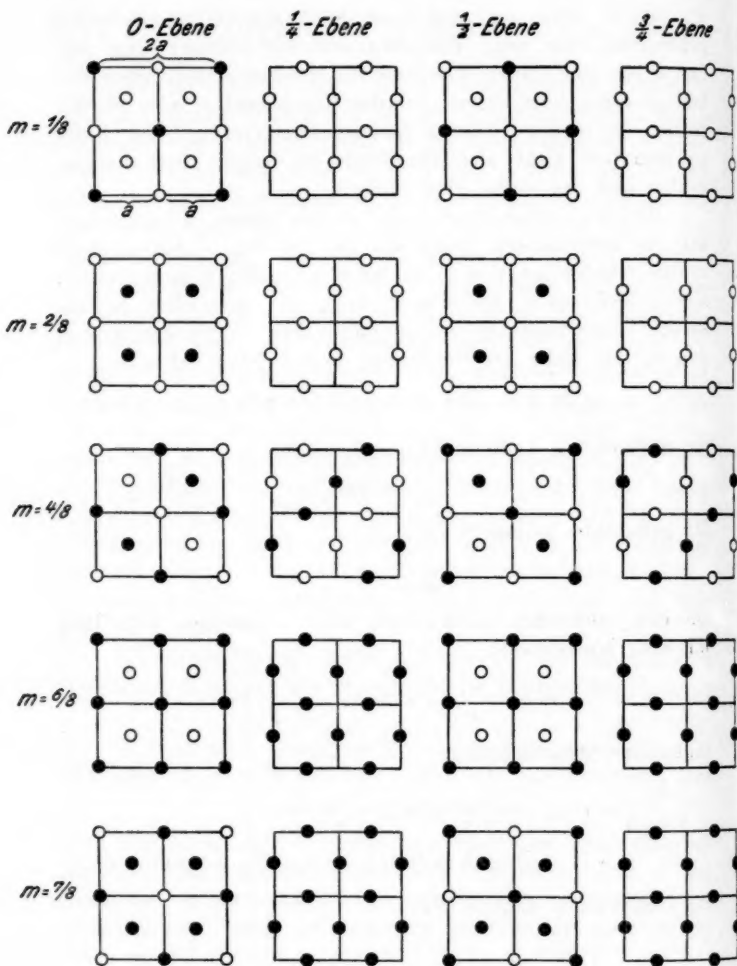


Fig. 8

für gemischte Indizes (hkl):

$$|\Sigma| = 0.$$

Es finden also dieselben Auslöschungen statt wie vorher.

Wenn der Mischkristall dagegen eine im Tammannschen Sinne normale Verteilung aufweist, wie etwa beim Molenbruch $\frac{6}{8} = 0,750$ Cu, gemäß Figg. 3 u. 4, wo in jedem Elementarkörper des flächenzentrierten Goldgitters die sechs auf den Mitten der Würfelflächen liegenden Goldatome durch Cu ersetzt sind, so lautet der Strukturfaktor¹⁾:

$$|\Sigma| = \psi_{Au} + \psi_{Cu} [\cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(h+l)],$$

für ungemischte Indizes ($h k l$):

$$|\Sigma| = \psi_{Au} + 3 \psi_{Cu},$$

für gemischte Indizes ($h k l$):

$$|\Sigma| = \psi_{Au} - \psi_{Cu}.$$

Es treten danach auch die bisher „ausgelöschten“ Interferenzen mit gemischten Indizes auf, mit einer Intensität, die dem Quadrate der Differenz des Beugungsvermögens von Cu und Au proportional ist (vgl. S. 967). Diese Interferenzen werden

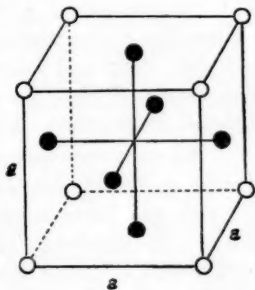


Fig. 4

in der Literatur in wenig glücklicher Weise als „Überstrukturlinien“²⁾ oder „Extramaxima“ bezeichnet. In diesem Falle kann von einer „Überstruktur“ doch nicht die Rede sein, da es sich einmal um eine normale Verteilung handelt, die nach Tammann ausdrücklich durch Ineinandersetzung von Teilgittern erhalten wird und da ferner die Kantenlänge des Elementarkörpers, also die Identitätsperiode parallel zur Würfelfante bei der Substitution nicht geändert wird. Der Ausdruck „Verbotene Linien“ würde in diesem Falle den Sachverhalt vielleicht besser treffen. Faßt man die vorliegende Struktur aber als eine *intermetallische Verbindung* (der zweiten Art) auf (S. 959), so sind es auch die „Inter-

1) Vgl. C. H. Johansson und J. O. Linde, a. a. O. S. 448. Die Atombeugungsvermögen wurden hier den Ordnungszahlen $Au = 79$ und $Cu = 29$ proportional gesetzt.

2) L. Vegard und H. Schjelderup, Phys. Ztschr. 18. S. 93. 1917; C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. d. Phys. 78. S. 439. 1925; 82. S. 449. 1927.

ferenzen der chemischen Verbindung“. Der Ausdruck „Überstrukturlinien“ erscheint nur in den Fällen angebracht, bei denen eine Tammannsche normale Verteilung vorliegt und außerdem die Identitätsperiode parallel zur Würfelkante den doppelten oder einen mehrfachen Wert erhält, wie z. B. bei den Molenbrüchen $\frac{1}{8} = 0,125$; $\frac{4}{8} = 0,500$ und $\frac{3}{8} = 0,375$ bzw. $\frac{5}{8} = 0,625$ Cu gemäß Fig. 3. Wie auf S. 970 gezeigt wird, können aber bei diesen Gittern Interferenzen mit gemischten Indizes ebensowenig auftreten, wie bei den flächenzentrierten Gittern der Komponenten, aus denen sie sich aufbauen. „Überstrukturlinien“ sind daher bei den Legierungen, abgesehen von den wenigen Fällen, wo eine normale Verteilung, wie im obigen Beispiel angenommen war, nicht zu erwarten.

Wir wollen nun untersuchen, wie die *Tammannschen normalen Verteilungen* für $\frac{6}{8} = 0,750$, $\frac{5}{8} = 0,625$ und $0,500$ Molenbruch Cu, die sich aus flächenzentrierten-kubischen Teilgittern aufbauen, mit den Röntgendaten im Einklang sind. In der Fig. 3 sind die normalen Tammannschen Verteilungen im flächenzentrierten Gitter für die Molenbrüche $m = \frac{1}{8} = 0,125$, $\frac{2}{8} = 0,250$, $\frac{3}{8} = 0,375$, $\frac{4}{8} = 0,500$, $\frac{5}{8} = 0,625$, $\frac{6}{8} = 0,750$ u. $\frac{7}{8} = 0,875$ Cu gezeichnet. Die Verteilungen außer denjenigen mit 0,375 und 0,625 Molenbruch lassen sich am einfachsten auf einen allseitig flächenzentrierten-kubischen Elementarkörper mit der Kantenlänge $a' = 2a$ beziehen (a = Kante des flächenzentrierten-kubischen Elementarkörpers der reinen Komponenten Cu oder Au). Die primitiven Translationen parallel zu den Richtungen der Würfelflächen-diagonalen haben die Länge $a\sqrt{2}$ an Stelle des früheren Wertes $a/2\sqrt{2}$. Die Atomverteilung ist in der Fig. 3 in je vier aufeinanderfolgenden Ebenen parallel zur Würfel-fläche mit dem Abstand $\frac{1}{4}a' = \frac{1}{2}a$ dargestellt. (Bezeichnet mit 0, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$). Die Cu-Atome sind durch *volle*, die Au-Atome durch *leere* Kreise bezeichnet.¹⁾

α) Die normalen Verteilungen mit dem Molenbruch 0,250 und 0,750 Cu können, wie aus den Figg. 3 und 4 ersichtlich, auch

1) Über die Einzelheiten des Aufbaues der normalen Verteilungen, insbesondere die Besetzungen der Gittergeraden in verschiedenen Richtungen wird auf die Originalarbeit von G. Tammann verwiesen (a.a.O. S. 38 u. ff.).

auf ein einfach kubisches Gitter mit der Kantenlänge a bezogen werden, die Punktlagen sind dann für den Molenbruch:

$$\begin{aligned} 0,750 \text{ Cu: Au: } & 000 \quad \text{Cu: } \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \\ 0,250 \text{ Cu: Cu: } & 000 \quad \text{Au: } \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Wir beschränken uns hier auf die Prüfung der normalen Verteilung mit dem Molenbruch 0,750 Cu. Die angegebene Struktur soll nach Johansson und Linde¹⁾ bei der getemperten und langsam abgekühlten Legierung dieser Zusammensetzung nach den Röntgendiagrammen vorhanden sein, auch bei den von uns untersuchten Legierungen konnte sie festgestellt werden (Vgl. Tab. 6). Zur röntgenographischen Prüfung wurden die Intensitäten der zu erwartenden Interferenzen nach folgender Formel berechnet:

$$i = i_0 \cdot H \cdot W \cdot \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta/2 \cdot \cos \vartheta/2} \left| \sum \right|^2 \cdot 3)$$

Dabei ist i_0 = Intensität der Primärstrahlung (mit der Wellenlänge λ), entsprechend der K_α - und K_β -Strahlung von Cu.

H = Häufigkeitsfaktor, entsprechend der Zahl gleichwertiger reflektierender Ebenen der kristallographischen Form $\{h k l\}$.

W = der Debyesche Wärmefaktor, der hier aber nicht berücksichtigt wird, da er einer genauen Rechnung bei Metallen zurzeit nicht zugänglich ist.

$$1 + \cos^2 \vartheta = \text{Polarisationsfaktor,}$$

$$1 : \sin^2 \vartheta/2 \cos \vartheta/2 = \text{Lorenzfaktor}$$

für Debye-Scherreraufnahmen, welcher für $\vartheta = 109^\circ$ ein Minimum besitzt.²⁾

$$\left| \sum \right| = \sum_1^i \psi_i e^{2\pi i (x_i h + y_i k + z_i l)}$$

1) C. H. Johansson und J. O. Linde, a. a. O. S. 447.

2) Nach H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig, J. A. Barth 1926.

3) Zur Erleichterung der Berechnung wurde diese Funktion

$$P = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta/2 \cos \vartheta/2}$$

als Funktion von ϑ aufgetragen und die Zwischenwerte mit genügender Genauigkeit graphisch interpoliert.

Tabelle 8

Interferenzen der normalen Tammannschen Verteilung mit 0,500 Molenbruch mit allseitig flächenz. Gitter und der intermetallischen tetragonalen Verbindung CuAu mit einfachem tetragonalen Gitter.¹⁾

Indizes	Zähligkeit d. Interferenzen	$i/i_{222\alpha}$ ber.	$\log \sin \vartheta/2$ ber. kub.	Nr. auf Film Nr. 106	Film Nr. 106 $\log \sin \vartheta/2$ gem.	Film Nr. 106 ϑ beob.	$i/i_{111\alpha}$ ber. f. tetrag. Verb. CuAu	Indizes tetrag. f. Verb. CuAu	$\log \sin \vartheta/2$ ber. f. tetrag. Verb. CuAu
111 β	8	9,7	9.193	1	9.277	ss	7,15	001 β	9.284
111 α	8	24,7	.238	2, 3	.325	ms	17,4	001 α	.331
311 β	24	7,4	.471	4, 5, 6	.405	ss	8,0	110 β	.400
222 β	8	42,5	.490	7, 8	.446	m	19,0	110 α	.446
311 α	24	18,6	.517	10	.505	mst	45,0	111 β	.501
222 α	8	100,0	.536	11	.548	statst	100,0	111 α	.547
400 β	6	22,2	.552	11 a	m	16,5	200 β	.552	
313 β	24	4,08	.590	12	.575	ss	6,7	002 β	.587
400 α	6	46,2	.597	13	.597	stst	38,6	200 α	.596
313 α	24	9,3	.633	14	.628	st	15,5	002 α	.631
{ 333 β	8	3,3	.664	15	.655	m	11,8	201 α	.653
{ 511 β	24								
404 β	12	20,7	.701	16	.693	ss	7,2	220 β	.702
{ 333 α	8	8,1	.709	17	.705	ms	9,1	112 α	.707
{ 511 α	24								
513 β	48	3,7	.720	18	.718	s	13,4	202 β	.718
440 α	12	46,5	.746	19	.746	ms	16,9	220 α	.744
533 β	24	1,3	.764	20	.759	mst	31,0	202 α	.763
513 α	48	9,1	.766						
622 β	24	26,7	.770	21	.774	ms	20,0	311 β	.774
444 β	8	8,1	.788						
{ 515 β	24	2,42	.801	22	.795	ms	8,7	113 β	.800
{ 711 β	24								
533 α	24	3,56	.810						
622 α	24	67,5	.815	23	.817	stat	47,5	311 α	.819
{ 553 β	24	3,35	.833						
{ 713 β	48								
444 α	8	20,8	.835	24	.842	st	21,5	222 α	.847
{ 515 α	24	6,72	.846						
{ 711 α	24								
800 β	6	3,17	.850						
733 β	24	1,12	.861						
{ 535 α	24	10,5	.877	25	.880	ss	8,6	321 α ²⁾	.881
{ 731 α	48								
751 β	48	2,28	.886						
662 β	24	21,7	.888						
840 β	24	22,2	.899						

1) Berechnetes Verhältnis $i/i_{222\alpha}$ bei der Tammannschen Verteilung, bzw. $i/i_{111\alpha}$ bei der Verbindung CuAu nach Formel auf S. 967, wobei das Verhältnis der Intensität der K_{β} zur K_{α} -Strahlung wie 1 : 3 angenommen wurde.

2) Von 321 α an sind die gemischten Indizes nicht mehr aufgeführt wegen zu geringer Stärke der Interferenzen.

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Indizes	Zähigkeit d. Interferenzen	$\epsilon/222 \alpha$ ber.	$\log \sin \vartheta/2$ ber. kub.	Nr. auf Film Nr. 106	Film Nr. 106 $\log \sin \vartheta/2$ gem.	Film Nr. 106 ϵ beob.	$\epsilon/111 \alpha$ ber. f. tetrag. Verb. CuAu	Indizes tetrag. f. Verb. CuAu	$\log \sin \vartheta/2$ ber. f. tetrag. Verb. CuAu
800 α	6	21,7	9.897						
{ 753 β	48	3,7	.907	26	9.904	ms	6,7	420 β	9.900
{ 911 β	24								
733 α	24	3,7	.907	27	.919	ss	8,0	204 β	.923
931 β	48	2,83	.927	28	.924	ss	6,0	004 α	.930
751 α	48	9,15	.931						
662 α	24	8,85	.934	29	.933	ms	25,0	331 α	.939
844 β	24	31,6	.939	30	.942	st	27,5	420 α	.947
840 α	24	104,0	.944	31	.947	mst	18,6	422 β	.949
{ 771 β	24	1,8	.947						
{ 933 β	24	1,9							
735 α	48	sehr schwach	.953	32	.954	mst	28,6	402 α	.952
911 α	24								
915 β	48	"	.962	33	.964	ss	25,2	511 β	.968
666 β	8	"	.966	34	.969	ss	12,4	224 β	.967
931 α	48		.973	35	.978	ms	42,0	204 α	.973

ist der bereits genannte Strukturfaktor einer Elementarzelle (Basis) mit s -Atomen, wo ψ_i das Beugungsvermögen der Atomart mit dem Index x_i, y_i, z_i ihre Koordinaten sind. (Vgl. S. 967.)

In der Tab. 6 am Schluß ist der Vergleich an Hand der Röntgenaufnahmen durchgeführt. Die relative Intensität der Interferenzlinien stimmt mit den berechneten Werten annähernd überein, wenn man berücksichtigt, daß wegen der (blättchenförmigen) Gestalt der Proben und der hierdurch bedingten unregelmäßigen Absorption sowie Vernachlässigung der Wärmeschwingungen und der Abhängigkeit des Beugungsvermögens vom Streuwinkel eine quantitative Übereinstimmung naturgemäß nicht möglich ist.

β) Die von Tammann angenommene Verteilung mit den Molenbrüchen $0,375$ ($3/8$) und $0,625$ ($5/8$) würde nur dann eine Symmetrie innerhalb einer der kubischen Raumgruppen besitzen, wenn die Kantenlänge des zugeordneten Elementarkörpers mindestens achtmal so groß gewählt wird wie diejenige des Cu- bzw. Au-Gitterwürfels. Es würden dann aber wenigstens 4×8^3 Atome im Elementarkörper einer solchen normalen Verteilung enthalten sein, so daß seine Existenz

sehr unwahrscheinlich ist und hier nicht diskutiert werden soll. In den entsprechenden Röntgenbildern mit 0,625 und 0,600 Molenbruch Cu finden sich auch keine Andeutungen davon, vielmehr zeigten sich in den getemperten Proben (Film Nr. 170 und 172) die Linien der tetragonalen Verbindung Cu Au.

γ) Die normale Verteilung mit dem Molenbruch 0,500 ($\frac{1}{2}$) Cu bzw. Au ist wieder einem allseitig flächenzentrierten-kubischen Elementarwürfel mit der Kantenlänge $a' = 2a$ zugeordnet, wie Fig. 3 zeigt. In den vier aufeinanderfolgenden Ebenen parallel zur Würfelfläche sind die diagonal verlaufenden Gittergeraden abwechselnd mit Atomen je einer Sorte besetzt, aber in jeder aufeinanderfolgenden Ebene zu der vorhergehenden um 90° verdreht. Dem Verhältnis $\frac{1}{2}$ Mol entsprechend ist das Atomverhältnis für jede Komponente 16:32.

Auf den flächenzentrierten Würfel bezogen, lauten die Koordinaten der Atome:

Cu: $\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{3}{4} 0 \frac{1}{4}$	$0 0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{1}{4} \frac{3}{4}$
$0 \frac{1}{2} 0$	$0 \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}$
$\frac{3}{4} \frac{1}{4} 0$	$\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
$\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$
Au: $0 0 0$	$0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} 0 \frac{3}{4}$
$\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0$	$\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{3}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$
$\frac{3}{4} \frac{3}{4} 0$	$\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{2}$	$0 \frac{3}{4} \frac{3}{4}$

Für ungemischte Indizes ergibt sich der Strukturfaktor:

α) Wenn alle Indizes (hkl) gerade und durch 4 teilbar sind:

$$|\Sigma| = 16 (\psi_{Au} + \psi_{Cu}),$$

β) wenn alle Indizes (hkl) gerade und nicht durch 4 teilbar sind:

$$|\Sigma| = 16 (\psi_{Au} + \psi_{Cu}),$$

γ) wenn alle Indizes (hkl) gerade, aber nicht alle durch 4 teilbar sind:

$$|\Sigma| = 0,$$

δ) wenn alle Indizes (hkl) ungerade sind, ist

$$|\Sigma| = 8 (\psi_{Au} - \psi_{Cu}).$$

Für gemischte Indizes ergibt sich der Strukturfaktor:

$$|\Sigma| = 0.$$

Es treten demnach keine Interferenzen mit gemischten Indizes auf.

In der Tab. 8 sind die für die normale kubische Verteilung nach Tammann zu erwartenden Interferenzen und ihre berechneten Intensitäten wiederum nach wachsenden Glanzwinkeln $\vartheta/2$ geordnet zusammengestellt. Der Vergleich mit der getemperten und mäßig abgekühlten Legierung (Film Nr. 106) dieser Zusammensetzung zeigt, daß die berechneten $\log \sin \vartheta/2$ -Werte der Interferenzlinien nicht mit den beobachteten übereinstimmen (Spalten 4 u. 6), auch der Intensitätsverlauf ist stark abweichend. Z. B. ist für 311α berechnet: $i/i_{222\alpha} = 18,6$, für 222β : $i/i_{222\alpha} = 42,5$, während die beobachteten Interferenzen, die man allenfalls damit identifizieren könnte, gerade ein umgekehrtes Verhalten zeigen. Ebenso wäre zu erwarten, daß die Linie 440α mit $i/i_{222\alpha} = 46,5$ sehr intensiv erscheint, auf dem Film ist sie nur mittel-schwach (ms), die Linie 533β mit der berechneten sehr kleinen Intensität $i/i_{222\alpha} = 1,3$ dagegen ist mittel-stark (mst) vertreten. Aus diesen und vielen anderen Beispielen darf der Schluß gezogen werden, daß die Tammannsche normale Verteilung für $\frac{4}{8} = 0,500$ Molenbruch hier *nicht* auftritt. Dagegen stimmen die im Film beobachteten Interferenzen sowohl in der Lage wie in der relativen Intensität gut mit den für die intermetallische tetragonale Verbindung CuAu berechneten Werten überein. (Vgl. Spalten 6—10 der Tab. 8, sowie auch Tab. 4 und S. 973).

B. Abnorme Verteilungen

Für den Molenbruch $0,500 (\frac{4}{8})$ Cu bzw. Au kann man mit Tammann auch gut durchgemischte Verteilungen aufstellen, deren Symmetrie nicht mehr kubisch ist. Während es nur eine einzige kubische normale Verteilung mit diesem Molenbruch als absolut stabile Phase gibt, ist die Zahl der ab-

normen Verteilungen größer entsprechend der Erniedrigung der Symmetrie und Verzerrung in das hexagonale, tetragonale, rhomboedrische, rhombische, monokline und triklone Kristallsystem. In den Figg. 5 u. 6 sind hier nur die Verteilungen mit *tetragonal*er und *hexagonal*er (bzw. *rhomboedrischer*) Symmetrie gezeichnet.

a) Die tetragonale Verteilung läßt sich auf einen basisflächenzentrierten tetragonalen Elementarkörper mit der Kanten-

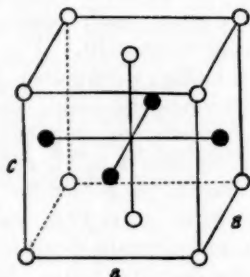


Fig. 5

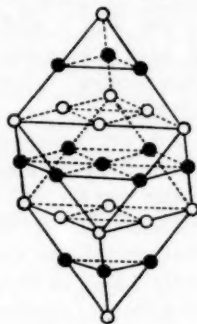


Fig. 6

länge a oder einen einfach-tetragonalen Elementarkörper mit der Kantenlänge $a/\sqrt{2}$ beziehen, im letzteren Falle verlaufen die Kanten in den Diagonalrichtungen (unter 45° zu den Würfelkanten). Diese abnorme Verteilung wird erhalten, wenn im allseitig flächenzentrierten-kubischen Elementarwürfel von Au, die auf den Mitten der vertikalen Würfelflächen liegenden Atome durch Cu ersetzt werden. Es wechseln dann parallel zur Basisfläche (001) Schichten von Goldatomen mit Schichten von Cu-Atomen ab, parallel zu den anderen Würfelflächen (100) und (010) finden sich dagegen in aufeinanderfolgenden Ebenen gleichzeitig beide Atomarten. Durch diese einseitige Bevorzugung einer Richtung (c -Achse) wird das kubische Gitter ins tetragonale deformiert. Diese Struktur ist von Johansson und Linde ebenfalls bereits diskutiert worden. Der Strukturfaktor lautet:

$$|\Sigma| = \psi_{Au} [1 + \cos \pi(h + k)] + \psi_{Cu} [\cos \pi(h + l) + \cos \pi(k + l)].$$

a) für ungemischte Indizes:

$$|\Sigma| = 2 (\psi_{\text{Au}} + \psi_{\text{Cu}}),$$

b) für gemischte Indizes:

$$|\Sigma| = 2 (\psi_{\text{Au}} - \psi_{\text{Cu}}),$$

wenn die Indizessumme $h + k$ gerade ist,

$$|\Sigma| = 0,$$

wenn die Indizessumme $h + k$ ungerade ist.

Es treten danach infolge des Ersatzes der Hälfte der Au-Atome durch Cu-Atome auch gewisse verbotene Interferenzen mit gemischten Indizes (Überstrukturlinien) auf, mit einer Intensität proportional dem Quadrate der Differenz der Beugungsvermögen von Cu und Au (nach S. 967). In den Tab. 4, 5 und 8 sind die zu erwartenden Interferenzen nach steigenden Glanzwinkeln geordnet und ihre berechneten Intensitäten vermerkt. Nach Johansson und Linde sollte diese Struktur in den Diagrammen ihrer getemperten und langsam abgekühlten Legierungen mit 0,500 Molenbruch Cu auftreten. Auch bei unseren Legierungen wurde diese Kristallart beobachtet, wie der Vergleich mit den Tabellen lehrt.

β) Eine zweite abnorme Verteilung mit dem Molenbruch 0,500 Cu bzw. Au mit rhomboedrischer Symmetrie ist in Fig. 6 gezeichnet. Sie ergibt sich, wenn im flächenzentrierten Würfelgitter mit 32 Atomen, welches durch Verdoppelung der Würfelkante a erhalten wird, eine Ebenenschar parallel zur Oktaederfläche abwechselnd nur mit Gold oder Kupferatomen besetzt wird. Am einfachsten wird die Struktur auf ein Rhomboeder mit dem Polkantenwinkel von 60° und der Kantenlänge $a' = a\sqrt{2}$ bezogen, dieses Rhomboeder enthält vier Atome Au und vier Atome Cu und stellt sozusagen eine stark rhomboedrisch verzerrte Steinsalzstruktur dar. Die aufeinanderfolgenden Schichten parallel zur Basisfläche des Rhomboeders mit den Abständen: $\frac{1}{6}c' = \frac{1}{3}a\sqrt{3}$ sind angegeben. Das Achsenverhältnis würde unter Voraussetzung, daß keine Deformationen des Würfels von der Kantenlänge $2a$ eintritt, den Wert:

$$c'' : a'' = a\sqrt{3} : a\sqrt{2} = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

haben, der Polkantenwinkel des Rhomboeders würde genau 60° sein. Die Rhomboederkante ist $a_0' = a\sqrt{2}$. In Wirklichkeit wird wieder, wie im vorigen Falle, eine Deformation des Würfels in Richtung der ausgezeichneten trigonalen Achse eintreten. Der Strukturfaktor, bezogen auf die rhomboedrischen Achsen mit der Kantenlänge, lautet:

$$|\Sigma| = \psi_{Au}[1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(l+h)] \\ + \psi_{Cu}[\cos \pi h + \cos \pi k + \cos \pi l + \cos \pi(h+k+l)].$$

a) Für ungemischte Indizes:

$$|\Sigma| = 4(\psi_{Au} + \psi_{Cu}),$$

wenn alle Indizes gerade

$$|\Sigma| = 4(\psi_{Au} - \psi_{Cu}),$$

wenn alle Indizes ungerade,

b) für gemischte Indizes:

$$|\Sigma| = 0.$$

Diese abnorme Verteilung wurde jedoch nicht in den Filmen beobachtet.

C. Von Tammann nicht berücksichtigte Verteilungen

Auch für andere Molenbrüche lassen sich abnorme Verteilungen mit Erniedrigung der Symmetrie aus dem kubischen in ein anderes Kristallsystem aufstellen, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

Berücksichtigt man, daß in der Symmetrie des Feinbaues auch Symmetrieelemente mit zusätzlichen Translationen: Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen neben den reinen Drehungsachsen und Spiegelebenen auftreten, so würden noch eine Zahl weiterer Verteilungen bei geometrischer Betrachtung möglich sein, bei Beschränkung durch das Prinzip der möglichst gleichmäßigen Durchmischung ergeben sich aber auch so keine neuen normalen Verteilungen. Die Verhältnisse entsprechen durchaus denen, wie sie zwischen der Symmetrie einer

Kristallklasse und derjenigen der zugeordneten Raumgruppen bestehen. Danach sind die verschiedenen Molenbrüche nur in gewissen kubischen Raumgruppen möglich was hier nicht näher erörtert werden soll.

D. Zusammenfassendes Ergebnis der Röntgenbeobachtungen

Die im System Cu—Au von Tammann vorausgesagten normalen (kubischen) Verteilungen mit den Molenbrüchen 0,375 ($\frac{3}{8}$), 0,500 ($\frac{4}{8}$) und 0,625 ($\frac{5}{8}$) Cu werden durch die Röntgenuntersuchung nicht bestätigt. Das Röntgenbild für die getemperte und langsam gekühlte Legierung mit dem Molenbruch 0,750 ($\frac{6}{8}$) Cu von Johansson und Linde ist zwar mit der normalen Verteilung nicht im Widerspruch, kann aber ebensogut der gleichgebauten intermetallischen Verbindung Cu_3Au angehören, die von Kurnakow, Zemczuzny und Zasetablelew thermisch und elektrisch nachgewiesen ist.^{1) 2)}

Von den abnormen Verteilungen (vgl. S. 971), die mit einer Herabsetzung der Gittersymmetrie und Verzerrung des Elementarkörpers verknüpft sind, ist, wie bereits erwähnt, die tetragonale mit dem Molenbruch 0,500 ($\frac{4}{8}$) Cu bzw. Au mit

1) Von L. Sterner-Rainer, *Ztschr. f. Metallkde.* 17. S. 162. 1925, ist diese Verbindung in dem ternären System Ag—Au—Cu nachgewiesen worden. Es wurde nachträglich versucht, die röntgenographisch festgestellten Mischkristalle und intermetallischen Verbindungen, welche in der Tab. 7 verzeichnet sind, auch mikroskopisch zu identifizieren. Leider erwiesen sich die zu den Röntgenuntersuchungen benutzten kleinen Probestreifen, welche dazu benutzt werden mußten, recht wenig geeignet, da sie stark verkrümmt waren und keine einwandfreien Schliffe erzielt werden konnten. Trotz sorgfältigen Ätzens mit Königswasser (nach Sterner-Rainer a. a. O.) und Anwendung verschieden starker Vergrößerung konnten eindeutige Schlüsse bisher nicht gezogen werden.

2) In einer während des Druckes dieser Arbeit erschienenen Veröffentlichung (*Ztschr. f. Krist.* 67. S. 440. 1928) wurde von F. Halla und E. Strausser durch Röntgenaufnahmen von Pb—Tl—Legierungen (Einkristallen) mit kubisch-flächenzentrierten Gittern und durch strukturotheoretische Betrachtungen der Nachweis geführt, daß die getemperten Mischkristalle mit dem Molenbruch 0,333 Pb (entsprechend der Zusammensetzung Pb_2Tl_1) und 0,400 Pb (entsprechend Pb_3Tl_1) mit größter Wahrscheinlichkeit keine normale Verteilung im Tammannschen Sinne darstellen, sondern rein statistische Verteilung haben. Auch chemische Verbindungen können es nicht sein.

den Röntgenogrammen von Johansson und Linde, sowie mit den unsrigen verträglich. Abgesehen davon, daß diese Atomordnung vom feinbaulichen Standpunkt aus von der intermetallischen Verbindung CuAu der ersten Art nicht unterschieden werden kann, ist ihr Vorhandensein nach der Tammannschen Auffassung nicht gut erklärlich. Die Definition der abnormen Verteilungen schließt die Forderung in sich, daß sie bei genügend hoher Temperatur unter Änderung des Gitters in die normale kubische Verteilung als die einzig stabile Phase übergehen. Es wird aber diese Phase trotz des langen Temporns dicht unterhalb des Schmelzpunktes nicht nachgewiesen, so daß die gefundene Kristallphase jedenfalls viel stabiler ist, als es einer abnormen Verteilung entspricht.

Für die Auffassung, daß es sich bei den neuen Kristallphasen mit großer Wahrscheinlichkeit um intermetallische Verbindungen CuAu und Cu₃Au handelt, können auch wichtige physikalisch-chemische Gründe erbracht werden. Nach Tammann sollte sich für jeden Molenbruch als absolut stabile Phase eine einzige geordnete Verteilung gerade bei langem Temporn einer primär als Mischkristall erhaltenen Legierung bei Temperaturen, wo Platzwechsel stattfindet, bilden, evtl. auch bei sehr langsamer Abkühlung der primären Mischkristalle bei der Kristallisation aus der Schmelze. Im Gegensatz hierzu fanden jedoch die russischen Autoren, daß es zur Bildung der neuen durch ihre thermischen und elektrischen Eigenschaften im Konzentrationsdiagramm gekennzeichneten Legierungen nötig ist, die Proben bei der Abkühlung sehr langsam durch ein ganz bestimmtes Temperaturintervall (etwas unterhalb 400°) hindurchzuführen. Die röntgenographischen Versuche von Johansson und Linde sowie unsere eigenen bestätigen diese Feststellung. Einen direkten Nachweis für die Bildung dieser ausgezeichneten Kristallphasen nicht durch langes Temporn dicht unterhalb des Schmelzpunktes, sondern durch das Einhalten bestimmter viel tieferer Temperaturen bei der Abkühlung erblicken Johansson und Linde in folgendem Versuch: Einige getemperte und langsam in dem genannten Temperaturbereich abgekühlte Legierungen mit den Molenbrüchen 0,75, 0,73 und 0,55 Cu, welche im Röntgenbild die ausgezeichnete

Kristallphase anzeigten, wiesen nach nochmaligem Erhitzen auf 400 bzw. 420° und plötzlichem Abschrecken keine Spur mehr davon auf.

Nach dem obigen ist es verständlich, daß die Bildung der intermetallischen Verbindungen bei einer gegebenen Konzentration (bei gegebenem Druck) an bestimmte Reaktions(Umwandlungs)-Temperaturen gebunden ist und auch mit einer durch die äußeren Bedingungen gegebenen Reaktionsgeschwindigkeit vor sich geht. Es ist zu erwarten, daß je nach den Bedingungen der Abkühlung die Einstellung der wahren Gleichgewichte nur mehr oder minder vollkommen erreicht wird. Damit steht in Einklang, daß die Versuche jeweils bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedener Art der Vorbehandlung eine verschiedene Menge strukturell und chemisch unterschiedlicher Kristallphasen ergeben haben. Sogar bei verhältnismäßig rascher Kühlung ist eine gewisse Menge der intermetallischen Verbindungen entstanden, wie die Filme Nr. 220, 207, 252 zeigen. Es ist auch zu bedenken, daß nach den Erfahrungen mit anderen metallischen Systemen manche dieser gebildeten Verbindungen metastabil erhalten bleiben können, besonders beim Abschrecken.¹⁾

1) Während des Druckes dieser Arbeit erschien eine Veröffentlichung über die Gitterstrukturumwandlung in metallischen Mischkristallen (Ann. d. Phys. 86. S. 291. 1928) von G. Borelius, C. H. Johansson und J. O. Linde, in welcher die „Umwandlungen“ im Temperaturgebiet von etwa 400° C bei 0,500 und 0,750 Molenbruch Cu mit Hilfe der Widerstandskurven im elektrischen Ofen festgestellt wurden. Im Gegensatz zu ihrer früheren Auffassung deuten die Autoren ihren Befund dahin, daß die ungeordnete statistische Mischkristallphase kontinuierlich und einphasig in die geordnete Gitterstruktur übergeht. Dabei soll im höheren Temperaturgebiet die ungeordnete Verteilung stabil sein, in einem niederen die „geordnete“ Verteilung, im Gegensatz zu der Tammannschen Annahme. Die Übergänge werden thermodynamisch als Verschiebung eines homogenen Gleichgewichtes klassifiziert. Es erscheint nicht klar, was eigentlich unter dieser geordneten Verteilung zu verstehen ist, eine normale Verteilung im Tammannschen Sinne kann sie nicht sein, eine chemische Verbindung auch nicht, da der Mischkristall einphasig in diese übergehen soll. In unseren Röntgendiagrammen wurden tatsächlich in einigen Fällen wenigstens zwei Phasen aufgefunden. Auch die starken Hystereseerscheinungen bei diesen „Umwandlungen“ deuten auf komplizierte Verhältnisse hin.

Für diese Auffassung bilden die Untersuchungen im System Sn—Bi und Sn—Cd von Le Blanc, Naumann und Tschesno¹⁾ wertvolle Hinweise. Die Verfasser zeigen, daß das Zusammenfallen der Erhitzungs- und Abkühlungskurven noch keine ausreichende Gewähr für das Vorhandensein stabiler Gleichgewichte gibt. Als Kriterium für die erfolgte Gleichgewichtseinstellung ergab sich vielmehr nur das völlige Zusammenfallen der Leitfähigkeitskurven bei sehr langsamer Erhitzung und Abkühlung.

Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, daß im System Cu—Au die Befunde von Johansson und Linde und die unseren voneinander abweichen, da es sich in beiden Fällen nicht um Gleichgewichte, sondern um zufällige, undefinierte Einstellungen handelt. Dies gilt insbesondere auch für das Gebiet mit dem Molenbruch $\frac{6}{8} = 0,750$ Cu, wo außer der von Johansson und Linde festgestellten Verbindung Cu_3Au nach unseren Beobachtungen wenigstens noch ein davon verschiedener Typus auftritt. Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Versuche anderer Autoren mit Au—Cu-Legierungen.²⁾

Auch beiderseits der Konzentrationen, welche in einfachen stöchiometrischen Verhältnissen stehen und den Verbindungen CuAu und Cu_3Au entsprechen, ist durch die Röntgenbilder, wie bereits auf S. 955 erörtert, das Vorhandensein dieser chemischen Verbindungen festgestellt, und somit das von den russischen Autoren auf anderem Wege gefundene Zustandsdiagramm in gewissem Sinne bestätigt worden.

Dabei nimmt die Menge der Verbindungen in dem Maße ab, wie sich die Konzentration von den Molenbrüchen 0,500 ($\frac{4}{8}$) und 0,750 ($\frac{6}{8}$) entfernt. In den Fällen, wo bei einer be-

1) M. Le Blanc, M. Naumann und D. Tschesno, Ber. der Sächs. Akademie der Wiss., Math.-phys. Klasse 79. S. 71. 1927.

2) Es sei bemerkt, daß nach den bisherigen Erfahrungen die thermische, mikrographische und röntgenographische Untersuchung einerseits, die elektrische und magnetische Untersuchung andererseits nicht immer zu gleichem Ergebnis führen (vgl. Le Blanc, Naumann und Tschesno S. 36). Im ersten Falle beobachten wir die tatsächliche Konstellation der Atomzentren und ihre Änderungen, im zweiten Falle wohl im wesentlichen Änderungen der Elektronenbahnen und Umorientierungen innerhalb der Atome.

stimmten Konzentration nur eine einzelne kristallisierte Phase beobachtet wird, handelt es sich wahrscheinlich um Mischkristalle, denen das Gitter der betreffenden chemischen Verbindung zugrunde liegt, oder ein Teil des Cu statistisch durch Au ersetzt wird, womit eine Änderung der Gitterdimensionen und des Achsenverhältnisses verbunden ist. Die Abnahme des Achsenverhältnisses auf beiden Seiten der Konzentration mit 0,750 und 0,500 Molenbruch Cu würde dann darauf beruhen, daß mit fortschreitendem Ersatz der Cu-Atome durch regellos verteilte Au-Atome die Struktur mehr und mehr sich derjenigen der kubischen Mischkristalle mit vollkommen statistischer Verteilung annähert. In ähnlicher Weise ist wohl auch die im Röntgenbild festgestellte Annäherung an das kubisch-flächenzentrierte Goldgitter durch den Abbau der orientierten Cu-Atome beim Auflösen durch Salpetersäure zu erklären (vgl. S. 950).

7. Beziehungen zwischen den Resistenzgrenzen und dem Feinbau der Cu-Au-Legierungen
unter Berücksichtigung neuer wichtiger Gesichtspunkte

Unsere Versuche haben ergeben, daß aus den getemperten Legierungen beim Molenbruch $\frac{5}{8} = 0,625$ Cu alles Cu durch konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) bei 22° herausgelöst wird, während beim Molenbruch 0,600 Cu nach Herauslösung einer kleinen Cu-Menge ein weiterer Angriff nicht mehr erfolgt. Nach Tammann soll die Resistenz erst bei dem Molenbruch 0,500 eintreten. Seine Ansicht geht dahin, daß in der normalen Verteilung für $\frac{5}{8}$ Mol. Cu, in welcher auf den abwechselnden Seitendiagonalen der Würfebenen jedes vierte Goldatom durch ein Cu-Atom ersetzt ist, durch die Salpetersäure alle Cu-Atome einer solchen Würfebene entfernt werden. Die aufeinanderfolgenden Au-Atome können sich auf ihren Plätzen nicht mehr halten, so daß die Einwirkung in gleicher Weise auf die folgende parallele Netzebene beginnt, wodurch allmählich das ganze Kristallgitter abgebaut wird. In der Verteilung $\frac{4}{8} = 0,500$ Molenbruch Cu sind dagegen abwechselnde Seitendiagonalen der Würfebenen nur mit Gold- oder nur mit Kupferatomen besetzt. Wenn

nach der Entfernung der Cu-Geraden in der Oberfläche die Goldfäden ihre Plätze behalten, so werden die Säuremoleküle nach Tammanns Ansicht verhindert, auf die in den darunter gelegenen Schichten befindlichen Cu-Atome einzuwirken. Diese Mischkristalle erscheinen deshalb resistent, da die Entfernung der Cu-Atome in einer einzigen Atomschicht analytisch nicht nachgewiesen werden kann. Noch mehr gilt dies für die edleren Legierungen.

Zwischen 0,625 ($\frac{5}{8}$) und 0,500 ($\frac{4}{8}$) Molenbruch soll eine Herauslösung des Cu proportional seinem ansteigenden Gehalt erfolgen. Damit in Widerspruch stehen unsere Auflösungsversuche, wie schon auf S. 934 betont wurde.

Die Tammannsche Vorstellung wird somit weder durch die Auflösungs- noch durch die röntgenographischen Versuche bestätigt. Es erhebt sich die Frage, wie die tatsächlich doch beobachteten Resistenzgrenzen nun zu erklären sind.

Prüfen wir zunächst, inwieweit die auftretenden *intermetallischen Verbindungen*, insbesondere CuAu (mit dem Molenbruch 0,500 Cu) mit den beobachteten Resistenzgrenzen zusammenhängen, so ergibt sich *kein* klares Bild.

Nach der Tab. 1 sind die Legierungen mit dem Molenbruch 0,500 Cu in Salpetersäure (spez. Gewicht = 1,4; $t = 22^\circ$) beide nahezu unangreifbar, trotzdem die erste *nicht* getemperte Legierung (Film Nr. 107) im wesentlichen aus *Mischkristallen* mit statistischer Verteilung (ev. plus einer gewissen Menge der Verbindung CuAu), die letztere getemperte und langsam abgekühlte Legierung (Film Nr. 106) fast völlig aus der reinen *Verbindung CuAu* besteht. Ferner stellen nach Tab. 2 sowohl die nicht getemperte Legierung (A) mit dem Molenbruch 0,600 Cu (Film Nr. 280) wie die entsprechende getemperte und rasch abgeschreckte Legierung (B) (Film Nr. 170) fast die reine *Mischkristallphase* mit statistischer Verteilung dar, und trotzdem ist die erstere sehr stark angreifbar, die letztere nur sehr wenig. Auch zeigt sich, daß die getemperte und langsam gekühlte Legierung (C) mit dem Molenbruch 0,600 Cu (Film Nr. 172) und die entsprechend zusammengesetzte abgeschreckte Legierung (B) fast die gleiche *geringe* Löslichkeit besitzen, obgleich die erstgenannte hauptsächlich aus der *Verbindung*

CuAu besteht, die letztgenannte aus der statistischen *Mischkristallphase*. Ein Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die chemische Angreifbarkeit dieser Legierungen, der sich im Auftreten verschiedener Phasen äußert, ist danach, wie bereits erwähnt, nicht nachweisbar.

Die Tab. 7 läßt ferner erkennen, wie die Korngröße, die sich aus den Röntgendiagrammen abschätzen läßt, die chemische Angreifbarkeit beeinflußt. Die gewalzte und nicht getemperte, feinkörnige Legierung (A) ist *sehr stark*, die entsprechend zusammengesetzte getemperte und grobkörnig gewordene Legierung (B) dagegen nur sehr wenig angreifbar, trotzdem beide Legierungen aus der statistischen Mischkristallphase bestehen. Danach erhöht offenbar das feine Korn die chemische Angreifbarkeit wesentlich bei Legierungen, die an der Grenze der Angreifbarkeit stehen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß auch durch das Walzen und die damit verbundene Gitterstörung bzw. Atomdeformationen eine größere Angreifbarkeit hervorgerufen werden kann. Die an sich schon recht edlen Legierungen mit dem Molenbruch 0,500 lassen einen solchen Unterschied nicht mehr erkennen, denn sowohl die feinkörnige nicht getemperte Legierung (Mischkristalle), (Film Nr. 107) wie die beim Tempern grobkörnig gewordene entsprechende Legierung (Verbindung CuAu , Film Nr. 106) zeigen beide die gleiche geringe Löslichkeit (vgl. Tab. 1).

Bei dem Molenbruch 0,500 herrscht die Verbindung CuAu bei den getemperten Legierungen vor, bei dem Molenbruch 0,625 ist nach dem Zustandsdiagramm dagegen schon das Auftreten der Verbindung Cu_3Au in merkbarer Weise anzunehmen. Wenn nun die mehr oder weniger große chemische Angreifbarkeit mit dem Auftreten bzw. Verschwinden gewisser Verbindungen zusammenhinge, so könnte man der Verbindung CuAu eine Schutzwirkung zuweisen, worauf noch später eingegangen wird. Durch stärkeres Auftreten der unedlen Verbindung Cu_3Au und damit verbundenes Zurücktreten von CuAu wird diese Schutzwirkung in beschleunigtem Maße aufgehoben.

Allerdings darf bei derartigen Überlegungen nicht außer acht gelassen werden, daß die Löslichkeit nicht nur von der

Natur des Kristallgitters, sondern in fast demselben Maße auch von der *Art und Konzentration des Lösungsmittels* und von den *physikalisch-chemischen Faktoren*, besonders von der *Temperatur*, abhängt. In der Tat zeigen unsere Versuche, daß eine höhere Säurekonzentration die Resistenzgrenze nach der *kupferärmeren* Seite des Systems Cu–Au hin verschiebt, und daß der beobachtete an sich geringe Unterschied zwischen den getemperten und ungetemperten Legierungen bei Benutzung konzentrierter Säure noch weiter vermindert wird. In ähnlicher Weise wirkt sich die Erhöhung der Lösungstemperatur auf 55° aus.

Wie kompliziert die Verhältnisse bei der Auflösung schon in diesem einfachen Beispiel liegen, zeigt auch der beobachtete Zerfall aller untersuchten getemperten Legierungen in ein feinkristallines Gemenge von verschiedenem Dispersitätsgrad und die Tatsache, daß trotz der dadurch gebildeten großen Oberfläche die abgegebenen Cu-Mengen relativ klein bleiben (vgl. S. 935).

Auf Grund dieser Tatsachen muß die Existenz einer „absoluten“ Resistenzgrenze im System Cu–Au, und wohl auch ganz allgemein, im ursprünglichen Tammannschen Sinne abgelehnt werden. Da ferner erfahrungsgemäß infolge der physikalisch-chemischen Anisotropie der Kristalle die Löslichkeit (bzw. die Lösungsgeschwindigkeit) keine skalare Größe ist, sondern gesetzmäßig mit der Richtung des Angriffs wechselt, so muß das Gleiche auch für die Grenze der Angreifbarkeit gelten (worauf übrigens auch bereits Tammann h.d.gewiesen hat).

Besonders anschaulich kann man dies Verhalten aus der Struktur der tetragonalen Verbindung CuAu erkennen. Nimmt man mit Tammann an, daß der kristallographisch-chemische Abbau im idealen Falle, d. h. bei Abwesenheit aller Fehlstellen, sich nur von der jeweiligen Kristalloberfläche aus vollzieht, so wäre eine Schutzwirkung (Resistenzgrenze) zu erwarten, wenn der Säureangriff in Richtung der tetragonalen Achse erfolgt. Nach der Fig. 5 wechseln nämlich hier parallel zur Basisfläche (001) Gold- und Kupferschichten miteinander ab, so daß die darüberliegende Goldschicht die darunterliegenden

Cu-Schichten zu schützen vermag. In allen anderen Richtungen, speziell senkrecht zur tetragonalen Achse treffen die Säuremoleküle auf Netzebenen, welche stets beide Arten von Atomen enthalten und somit einen weiteren Abbau bis zur völligen Auflösung ermöglichen. Derartige Kristalle werden sich danach gegenüber dem Lösungsmittel nur dann resistent erweisen, wenn sie mit der tetragonalen Basisfläche parallel zur Oberfläche liegen und die Seitenflächen durch andere Kristalle geschützt werden. Ist dies von vornherein nicht der Fall, so ist zu vermuten, daß in Analogie zu dem beim Ätzen beobachteten Verhalten metallischer Kristalle und den sonstigen mineralogischen Erfahrungen bei der Auflösung sich allmählich die resistenten Flächen herausbilden und gegebenenfalls eine weitere Auflösung verhindern können (vgl. S. 987).

Von einer allgemeinen Resistenzgrenzentheorie kann nicht die Rede sein, da der von Tammann geforderten Eindeutigkeit eine Vielheit der Erscheinung gegenübersteht. Während nämlich für jeden einfachen Molenbruch im Sinne Tammanns nur eine *einzige* normale Verteilung als absolut stabile Phase existieren und die Schutzwirkung verursachen soll, sind in einem gegebenen System zweier oder mehrerer metallischer Komponenten an sich beliebig viele intermetallische Verbindungen von vornherein denkbar. Von diesen können die einen nach ihrer Struktur eine relative Schutzwirkung ausüben, die anderen nicht, wie z. B. im System Cu—Au die Verbindungen CuAu gegenüber Cu₃Au. Wahrscheinlich wird sich diese Vielheit der Möglichkeiten praktisch einschränken lassen, nachdem die Röntgenuntersuchung gewisse Typen von intermetallischen Verbindungen als in den verschiedensten Systemen immer wiederkehrende stabile Bautypen aufgedeckt hat, doch bedarf diese Feststellung im gegebenen Falle einer besonderen Untersuchung, während dies nach der Tammannschen Vorstellung ein für allemal festgelegt ist.

Neben der möglichen Erklärung der Resistenzgrenzen durch das Auftreten gewisser Verbindungen müssen noch andere Erklärungen vorhanden sein, da wir auch bei den nicht getemperten Legierungen und damit bei den Mischkristallen mit statistischer Verteilung scharfe Resistenzgrenzen gefunden haben.

Tammann hat gezeigt, daß mit einiger Wahrscheinlichkeit schon in einem amorphen Stoff mit räumlich völlig regelloser Anordnung der Atome (bzw. Moleküle) und völlig regellosem gegenseitigen Ersatz der beiden Atomarten eine gewisse Schutzwirkung der unedlen Komponente durch die edle eintritt. Die Schutzwirkung ist naturgemäß bei kleinen Konzentrationen der unedlen Komponente besonders groß, führt aber zu keiner scharfen und überdies erheblich verschobenen Resistenzgrenze. In erhöhtem Maße ist die Schutzwirkung bei einem Kristallgitter zu erwarten, wo die räumliche Unordnung beseitigt und nur noch die materielle Ersetzung beider Atomarten nach Zufall vorhanden ist. In der Tat haben Berechnungen und Modellversuche von Masing¹⁾ und besonders von Borelius²⁾ ergeben, daß auch in Mischkristallen mit statistischer Verteilung der Atomarten unter gewissen Bedingungen eine scharfe Resistenzgrenze auftreten kann.³⁾

Dabei ist jedoch nicht berücksichtigt, daß ihre Lage von dem speziellen Mechanismus der chemischen Reaktion bei der Einwirkung des Lösungsmittels abhängig sein wird.

Nach van Liempt befinden sich bei der betrachteten statistischen Verteilung die einander ersetzenden Atome in einem Zustande der *Deformation*, da sie nicht in regelmäßiger Weise von anderen Atomen umgeben sind und da sich auch ihre Kraftfelder aneinander anpassen müssen, was sich oft durch optische und elektrische Anomalien kennzeichnet. (Vgl. Lit. Anm. 3.) Die

1) G. Masing, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 118. S. 293. 1921; Wiss. Veröffentl. aus d. Siemenskonz. 5. S. 156. 1926.

2) G. Borelius, Ann. d. Phys. 74. S. 216. 1924.

3) Anmerkung während der Korrektur: In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung (Neues Jahrb. f. Min. usw. Mügge-Festband, Beil.-Bd. 57. Abt. A. S. 1197. 1928) weist K. Spangenberg darauf hin, daß auf Grund der neueren Anschauungen über das Kristallwachstum, speziell bei Zusammenwirken des tangentialen und normalen Wachstums der Netzebenen infolge verschiedener Affinität des Kristallgitters zu den aufbauenden Atom- (bzw. Ionen)-Arten ein rhythmischer Wechsel in Schichten parallel zu den wachsenden Netzebenen auftreten könnte, in welchem das Konzentrationsverhältnis der beiden Atomarten verschieden ist (einmal kleiner, einmal größer) als das statistische Mittel. Diese periodischen Konzentrationsschlieren können sich über jeweils zwei oder

gefundenen Resistenzgrenzen müssen daher außer vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten auch vom Zustand des unedlen Atoms und seinem Verhalten zum einwirkenden Lösungsmittel abhängig sein. Wie stark sich dieses in manchen Fällen auswirkt, zeigt das Beispiel, daß im System Wo—Mo schon bei Anwesenheit von 1 Atom Wolfram auf 200 Atome Molybdän eine Schutzwirkung bei Einwirkung von wäßrigen Salpetersäure- und Orthophosphorsäuregemischen ausgeübt wird. So sehen wir, daß neben den oben betonten geometrischen Gesichtspunkten noch weitere in Betracht kommen, die sich durch die reine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung nicht erfassen lassen.

Die Natur des Lösungsmittels und seine Konzentration bedingen ebenfalls das eventuelle Auftreten und die Änderung der Lage einer Einwirkungsgrenze auf ein gegebenes Kristallgitter. Sind die Moleküle (bzw. Ionen) des Lösungsmittels klein im Verhältnis zu den relativen Entfernungen der Atome im Kristallgitter, so ist eine Schutzwirkung wenig wahrscheinlich. Im umgekehrten Falle können die Moleküle des Lösungsmittels nur die an der jeweiligen Oberfläche gelegenen unedlen Atome ablösen. In einem System mit lückenloser Mischbarkeit, dessen Komponenten in ihren Gitterdimensionen verschieden sind, wie z. B. Cu und Au, kann bei passender Größe der Moleküle (Ionen) des Lösungsmittels der Fall eintreten, daß bei einem bestimmten Mol-Gehalt an der die Dimensionen verkleinernden Komponente, z. B. Cu, und der hierdurch bewirkten Kontraktionen des Mischkristallgitters den angreifenden Molekülen des Lösungsmittels der Weg mehr oder minder plötzlich versperrt wird.

mehr Netzebenenschichten erstrecken. Bei getemperten Mischkristallen wird diese bei der Kristallisation aufgetretene Erscheinung des Ungleichgewichts durch die Diffusion verschwinden, in den ungetemperten Mischkristallen kann dieser feinlamellare Schichtenbau auch bei Abkühlung erhalten bleiben. In diesem Falle könnte eine Schutzwirkung gegenüber dem Säureangriff eintreten, wenn die periodischen Pakete, in welchen die edlere Komponente angereichert ist, eine genügende Dicke haben. In gewissen Richtungen wird der Säureangriff dann zum Stehen kommen, wenn nach Abbau einiger unedler Schichten eine an Gold angereicherte Schicht zutage tritt.

Quantitative Aussagen lassen sich trotz vielversprechender Ansätze zurzeit noch nicht machen, da die Größen der Moleküle bzw. die Dimensionen der Ionen in wäßriger Lösung nur wenig bekannt sind. Rein qualitativ läßt sich die Möglichkeit voraussehen, daß die Erhöhung der Säurekonzentration mit einer Verminderung der die Ionen bzw. Molekeln umgebenden Wasserhülle verbunden ist, wodurch wiederum ein leichteres Eindringen ins Kristallgitter und erhöhte Diffusion zustande käme, oder es kann auch die Bildung anderer Molekeln von geringerem Durchmesser eintreten. Damit würde sich erklären lassen, daß bei konzentrierterer Säure die Grenze der Angreifbarkeit bei den Cu-Au-Legierungen nach der kupferärmeren Seite hin verschoben wird, eben weil die Verkleinerung der Gitterdimensionen durch die Verkleinerung der (hydratisierten) Säurebestandteile kompensiert wird. In ähnlicher Weise kann der Einfluß der höheren Einwirkungstemperatur gedeutet werden. Einmal wird hierdurch der Zustand des Lösungsmittels geändert, ebenfalls wohl im Sinne einer Verringerung der Wasserhülle, andererseits wird die thermische Bewegung im Kristall und Lösungsmittel und somit dessen Diffusion vergrößert. Dazu kommt, daß infolge der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters die bindenden Gitterkräfte schwächer werden und die Herauslösung der unedlen Atome erleichtern, wie die Beobachtung beweist.

Von weiterer Bedeutung für das Auftreten von Resistenzgrenzen ist das Entstehen von festen, unlöslichen Reaktionsprodukten bei der Einwirkung der Lösungsmittel auf die Legierung. Werden diese an der Kristalloberfläche abgeschieden und dort adsorbiert, oder, falls sie kristallinisch sind, gesetzmäßig angelagert, so schützen sie das Kristallgitter vor weiterer Auflösung und täuschen so eine chemische Resistenz vor, während es sich in Wirklichkeit um eine Erscheinung der Passivität handelt. Auf diese Möglichkeit hat bereits Tammann (a. a. O.) beim System Molybdän-Wolfram hingewiesen. Auch wenn die Reaktionsprodukte löslich sind, wird ihre Entfernung aus den zwischenatomaren Hohlräumen des Kristallgitters nicht momentan vor sich gehen und dadurch die Diffusion erschwert. Bei einer gewissen Menge der zwischen den edlen Atomen ausgeschiedenen Reaktionsprodukte kann unter Umständen das

Heranbringen der frischen Säure überhaupt verhindert werden, so daß durch Abstumpfung und Verbrauch des Lösungsmittels allmählich die Reaktion zum Stillstand kommt. Begünstigt wird diese Erscheinung offenbar dadurch, daß in vielen Fällen das Kristallgitter beim Herauslösen der unedlen Atomsorte nicht einfach zusammenstürzt, sondern in großen Bereichen erhalten bleibt, wobei die edlen Atome das Gerüst bilden. Bei den Cu-Au-Legierungen z. B. erscheinen auch diejenigen, aus welchen das Cu fast quantitativ durch Salpetersäure herausgelöst wurde, äußerlich fast unversehrt; ihre Festigkeit ist aber stark herabgesetzt und bei der geringsten mechanischen Beanspruchung gehen sie zu Bruche. Im Röntgenbild zeigt sich, wie bereits bemerkt, ebenfalls, daß die Kristalle nicht zerfallen sind und daß sich die Dimensionen des Kristallgitters mehr und mehr denjenigen des reinen Goldgitters genähert haben (vgl. Filme Nr. 250/51 und 290).

Auf Grund ähnlicher Überlegungen gelingt es auch ohne eine vollständige Theorie, der sich bei der Kompliziertheit des Lösungsvorganges fast unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen, Rechenschaft über einige weitere beobachtete Tatsachen zu geben.

Es zeigt sich, daß auch bei den edlen Legierungen im Anfang stets eine gewisse, wenn auch sehr kleine Kupfermenge durch die Säure herausgelöst wird. Der Grund ist in der Oberflächenbeschaffenheit der Legierungen zu suchen. Diese stellen Kristallhaufwerke dar, deren Teile durch das Walzen in kleinere Bereiche unterteilt und nach einer *Walztextur* geregelt wurden. Beim Tempern bilden sich neue Kristalle (Mischkristalle und intermetallische Verbindungen), die ihrerseits wieder eine *Rekristallisationstextur* oder eine völlig *unregelmäßige Lage* besitzen, je nach den äußeren Bedingungen. Im ersten Falle besteht die Oberfläche des Präparats nach dem Tempern aus statistisch parallel gerichteten Kristallen. Es ist ersichtlich, daß je nach der Lage der Richtung kleinster Lösungsgeschwindigkeit zur gemeinsamen Wachstumsrichtung erst eine gewisse Menge Kristallmaterial aufgelöst wird, bis die Flächen maximalen Lösungswiderstands herausgebildet sind und die Auflösung zum Stillstand (bzw. starken Verlangsamung)

(Fortsetzung auf S. 1004.)

	115 β	60 β	60 β	10	41	24	820	191	stat	21	41	46	168	161	
311 α	008 α	70,0	1,4	10	41	24	820	819	stat	21	41	46	822	823	st
	311 α	203 β	1,7												
	312 β	8,2	21,5												
	113 α	21,5	3,75	11	43	36	839	837	mst	22	43	45	840	841	ms
222 α	400 β	5,0	1,5					854		23	45	24	852	858	ms
	401 β	—	4,3												
	203 α	—	8,6												
	312 α	—	0,7												
	330 β	—	1,7												
	004 β	—	1,4												
	223 β	—	1,4												
331 β	331 β ¹⁾	19,3	6,7	12	53	06	903	892	ms					896	
400 α	400 α	15,0	10,0					900						904	
420 β	420 β	20,3	6,7					903						907	
	402 β	7,6	14,4												
	113 β	—	8,0												
	204 β	—	6,0												
331 α	004 α	75,0	25,0	13	60	06	938	938	m	24	60	45	941	941	mst
420 α	331 α	82,0	27,5	14	62	45	949	949	mst	25	63	30	952	952	mst
422 β	422 β	26,7	18,6					943						946	
	402 α	—	28,6												
	313 α	34,3	57,8												
511 β	511 β	25,2	12,4					967						972	
	224 β	—	42,0												
204 α	204 α	34,3	14,8	15	76	15	987	967		26	79	36	993	972	ms
333 β	333 β	184,0	116,0					987	m					993	
422 α	422 α	—	—												
	115 β	—	—												

1) Verbindung CuAu (vgl. S. 973). 2) Berechnetes Verhältnis i_{111}/i_{112} nach Formel auf S. 967 ($ik_p = \frac{1}{3}ik_a$ gesetzt).
 3) Entsprechend dem flächenzentrierten Mischkristall dieser Zusammensetzung.
 4) Von 331 β an gemischte Indizes für tetragonales CuAu wegen zu geringer Intensität.
 nicht mehr aufgeführt.

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Berechnete Indizes und Intensitäten				Legierung, Film Nr. 106. 0,500 Molenbruch, gewalzt, getempert und mäßig lange abgekühlt				Legierung, Film Nr. 239. ¹⁾ 0,500 Molenbruch wie 106, dann 0,93% d. gesamten Cu Menge mit HNO ₃ (D = 1,5) herausgelöst					
Indizes flächenz. kubisch	Indizes tetragonal ¹⁾	i ²⁾ ber. kub.	i ²⁾ ber. tetrag.	Nr.	θ/2 beob.	log sin θ/2 gem.	log sin θ/2 ¹⁾ ber. tetr.	ε beob.	Nr.	θ/2 beob.	log sin θ/2 gem.	log sin θ/2 beob. tetr.	ε beob.
111β 111α	001β	—	7,15	1	11° 48'	9.277	9.284	ss				9.285	
	001α	—	17,4	2, 3	14 09	325	331	ms				332	
	110β	—	8,0	4, 5, 6	14 51	405	400	ss				401	
	110α	—	19,0	7, 8	16 03	446	446	m				447	
200β 200α	111β	45,0	45,0	10	18 39	505	501	mst	2	18° 42'	9.506	502	s
	111α	100,0	100,0	11	20 42	548	547	statist	4	20 42	548	548	st
	200β	24,5	16,5	11a	22 03	575	552	m				553	
	200α	—	6,7	12	22 03	575	587	ss				588	
220β 220α	201β	60,0	38,6	13	23 18	597	596	stat	5	23 15	596	597	mst
	201α	—	5,1	14	25 09	628	607	st	6	25 21	632	632	stm
	220β	—	15,5	15	26 51	655	638	m	7	26 51	655	654	m
	220α	—	11,8	16	29 33	693	663	ss	8	28 00	672	664	ss
311β 311α	221β	21,3	7,2	17	30 30	705	702	ss	9	29 42	695	703	s
	221α	—	9,1	17	30 30	705	707	ms	10	30 30	705	708	s
	310β	—	13,4	18	31 30	718	718	s	11	31 30	718	719	s
	310α	—	2,65	18	31 30	718	731	s	12	32 27	730	732	ss
322β 322α	003β	—	0,6	19	33 57	746	742	ms	13	33 42	744	743	m
	220α	51,0	16,9	19	33 57	746	744	ms	13	33 42	744	745	m
	310β	—	2,3	20	35 03	759	754	mst	14	35 15	761	755	st
	202α	—	31,0	20	35 03	759	763	mst	14	35 15	761	764	st
331β 331α	311β	29,3	20,0	21	36 30	774	774	ms	15	36 21	773	775	s
	221α	—	6,3	21	36 30	774	776	ms	15	36 21	773	777	s
	310α	—	5,6	22	38 33	795	795	ms				796	
	222β	—	8,7	22	38 33	795	800	ms	15a	38 57	798	801	s
341β 341α	222β	8,5	8,5	22	38 33	795	802	ms	15a	38 57	798	803	s
	311α	70,0	47,5	23	41 03	817	819	stat	16	41 00	817	820	ss
	203β	—	1,7	23	41 03	817	833	stat	16	41 00	817	834	ss
	312β	—	8,2	24	43 03	843	842	stat	17	43 00	843	843	ss

	311 α	311 α	70,0	47,5	23	41 03	817	819	stat	16	41 00	817	820
	208 β	312 β	1,7	8,2				833				834	834
	113 α	222 α	21,5	21,5	24	44 00	842	842	st	17	44 06	842	843
222 α	400 β	400 β	5,0	3,75				847				848	848
	401 β	208 α	1,5	4,3				852		18	46 33	861	853
	312 α	312 α	—	8,6	25	48 30	880	878	ss			879	879
	380 β	004 β	0,7	1,7				881				882	882
	223 β	223 β	1,4	1,4				884				885	885
	331 β	331 β	19,3	6,7				891				892	892
400 α	420 β	400 α	15,0	10,0	26	53 15	904	{897	sm	19	51 30	893	893
	402 β	402 β	20,3	7,6				908				901	901
	113 β	113 β	—	14,4				909		20	53 15	904	909
	204 β	204 β	—	8,0	27	56 06	919	923	ss	21	54 30	911	910
	004 α	004 α	—	6,0	28	57 06	924	930	ss	22	57 24	925	924
331 α	331 α	331 α	75,0	25,0	29	59 00	933	936	ms	23	59 00	933	931
420 α	420 α	420 α	82,0	27,5	30	61 00	942	947	st	24	61 00	942	937
	422 β	422 β	26,7	18,6	31	62 12	947	949	mst	25	62 30	948	948
	402 α	402 α	—	28,6	32	64 00	954	952	stm	26	64 00	954	950
	511 β	511 β	—	57,8				952				953	953
	313 α	313 α	34,3	25,2	33	67 00	964	968	ss	27	68 15	968	969
	224 β	224 β	—	12,4	34	68 45	969	967	ss			968	968
	204 α	204 α	—	42,0	35	72 06	973	973	ms			974	974
	333 β	333 β	34,3	14,8	36	75 03	988	977	ss			978	978
422 α	422 α	422 α	18,0	116,0	37	78 03	991	992	m	28	76 00	987	993
	115 β	115 β	—	—				999				—	—

- 1) Verbindung CuAu (vgl. S. 979). 2) Berechnetes Verhältnis $i_{331}/i_{111\alpha}$ nach Formel auf S. 967 ($i_{k\beta} = \frac{1}{2} i_{k\alpha}$ gesetzt).
- 3) Entsprechend dem flächenzentrierten Mischkristall dieser Zusammensetzung.
- 4) Von 331 β an gemischte Indizes für tetragonales Gitter der Verbindung CuAu wegen zu geringer Intensität nicht mehr angeführt. 5) Film etwas unterbelichtet.

Tabelle 5

Legierungen mit 0,600 Molenbruch Cu

Berechnete Indizes und Intensitäten				Legierung, Film Nr. 280. 0,600 Molenbr. gewalzt, ungetempert				Legierung, Film Nr. 170. 0,600 Molenbruch, gewalzt, getempert und abgeschreckt					
Indizes kubisch	Indizes tetrag. ¹⁾	i ²⁾ ber. kub.	i ²⁾ ber. tetrag.	Nr.	φ/2 gem.	log sin φ/2 gem.	log sin φ/2 ber. kub.s)	i beob.	Nr.	φ/2 gem.	log sin φ/2 gem.	log sin φ/2 ber. kubisch	i beob.
111β 111α 200β	001β	—	7,15	1	18°48'	9.508	503	m	1	18°21'	9.498	501	m
	001α	—	17,4	2	20 51	551	551	stat	2	20 21	541	547	stat
	110α	—	8,0	3	21 33	565	565	ms	3				
	111β	45,0	19,0	4	24 21	615	610	st	5	24 00	609	607	stat
200α	111α	100,0	45,0	1	18°48'	9.508	503	m	1	18°21'	9.498	501	m
	200β	24,5	100,0	2	20 51	551	551	stat	2	20 21	541	547	stat
	002β	24,5	16,5	3	21 33	565	565	ms	3				
	200α	60,0	6,7	4	24 21	615	610	st	5	24 00	609	607	stat
220β	002α	—	88,6	1	18°48'	9.508	503	m	1	18°21'	9.498	501	m
	201β	—	5,1	2	20 51	551	551	stat	2	20 21	541	547	stat
	112β	—	15,5	3	21 33	565	565	ms	3				
	220β	21,3	11,8	4	24 21	615	610	st	5	24 00	609	607	stat
311β	112α	—	3,8	5	32 09	726	715	s	8	31 00	712	650	ms
	202β	—	7,2	6	33 43	744	740	s	9	34 45	756	697	ms
	221β	—	9,1	7	35 26	763	759	ms	9				
	003β	—	13,4	8	37 55	788	782	s	10	37 53	785	780	ms
220α	220α	51,0	2,65	1	18°48'	9.508	503	m	1	18°21'	9.498	501	m
	310β	—	0,6	2	20 51	551	551	stat	2	20 21	541	547	stat
	302α	—	16,3	3	21 33	565	565	ms	3				
221α 310α	221α	—	2,3	4	24 21	615	610	st	5	24 00	609	607	stat
	310α	—	81,0	5	32 09	726	715	s	8	31 00	712	650	ms
	221α	—	20,0	6	33 43	744	740	s	9	34 45	756	697	ms

Tabelle 5 (Fortsetzung)
Legierungen mit 0,600 Molenbruch Cu

Berechnete Indizes und Intensitäten				Legierungen, Film Nr. 172. 0,600 Molenbruch, gewalzt, getempert und langsam gekühlt				Legierung, Film Nr. 250. 0,600 Molenbruch wie Nr. 172, dann 32,9 Proz.) der gesamten Cu-Menge mit HNO ₃ (D=1,5) herausgelöst								
Indizes kubisch	Indizes tetrag. ¹⁾	ber. kub. ¹⁾	ber. tetrag. ²⁾	Nr.	$\phi/2$ gem.	log sin $\phi/2$ gem.	ber. tetrag. ¹⁾	ber. kub. ¹⁾	log sin $\phi/2$ beob.	Nr.	$\phi/2$ beob.	log sin $\phi/2$ beob.	ber. kub. ²⁾	i	beob.	
111 β 111 α 200 β	001 β	—	7,15	a	12° 24'	9.332	9.290	ss	ss	2	15° 30'	9.294	9.265	s	ss	ss
	001 α	—	17,4	b	14 33	400	387	ss	ss	3	15° 30'	340	(310)	s	s	s
	100 α	—	8,0	1	15 52	437	407	ss	ss	4	15° 30'	427	(416)	m, st	m, st	m, st
	111 β	45,0	19,0	2	17 15	472	551	ss	ss	5	17 45	484	(480)	m, st	m, st	m, st
	111 α	100,0	45,0	3	18 52	510	507	m	m	6	17 45	508	475	m, st	m, st	m, st
200 β 200 α	111 α	100,0	100,0	4	21 00	554	554	stat	stat	7	19 36	526	421	stat, stat	stat, stat	stat, stat
	200 β	24,5	16,5	5	23 35	559	559	s	s	8	20 18	540	537	ss, s	ss, s	ss, s
	002 β	—	6,7	5	23 35	593	593	s	s	11	22 42	586	614	st, stat	st, stat	st, stat
	200 α	60,0	38,6	6	24 54	602	602	st	st	11	22 42	586	614	st, stat	st, stat	st, stat
	201 β	—	5,1	6	24 54	624	607	mst	mst	11	22 42	586	614	st, stat	st, stat	st, stat
220 β 201 α 112 β	002 α	—	15,5	7	25 46	638	637	s	s	13	29 18	646	(630)	ss	ss	ss
	201 α	—	11,8	8	26 55	656	659	s	s	15	30 00	699	(624)	s, m	s, m	s, m
	112 β	—	3,8	9	27 43	667	670	s	s	14	30 00	675	(698)	m, s	m, s	m, s
	220 β	21,3	7,2	10	30 39	707	708	ss	ss	15	30 00	699	(698)	m, s	m, s	m, s
	112 α	—	9,1	11	31 23	717	714	ss	ss	15	30 00	699	(698)	m, s	m, s	m, s
311 β 222 β 222 α	202 β	—	13,4	11	31 23	717	714	ss	ss	15	30 00	699	(698)	m, s	m, s	m, s
	231 β	—	2,65	12	34 54	757	737	m	m	16	31 36	719	(733)	m, m	m, m	m, m
	003 β	—	0,6	12	34 54	757	748	m	m	16	31 36	719	(733)	m, m	m, m	m, m
	220 α	51,0	16,9	12	34 54	757	751	m	m	16	31 36	719	(733)	m, m	m, m	m, m
	222 β	—	2,3	13	35 18	763	756	m	m	17	32 36	731	(735)	m, st	m, st	m, st

	310 β	—	2,5	13	85 18	763	756	m	15	57 33	785	(785)	785	(785)	mst
222 α	221 α	25,9	6,8	15	38 14	792	780	s			785	785	785	785	mst
	310 α	—	5,6	16	39 51	807	801	s			780	780	780	780	ss
	113 β	8,5	8,5	17	41 48	824	812	st	19	39 30	804	804	802	802	ss, stat
	222 β	—	1,4	17	43 42	839	840	m	19, 19a	39 30	804	831	802	830	ss, stat
	003 α	70,0	47,5	17	44 51	848	854	s	19, 28a	41 00	817	849	819	848	m
	311 α	—	1,7	18	45 43	855	855	s	19 ^a	42 42	831	831	837	865	st st
	113 α	21,5	21,5	20			875								
	222 α	5,0	37,5				875								
400 β	400 β	—	1,5				886								
	401 β	—	4,3				887								
	203 α	—	8,6				884								
	312 α	—	0,7				891								
	004 β	—	1,7				895								
	380 β	—	1,4				897								
331 β	381 β	19,3	6,7	21	52 48	901	902	st	22	48 30	874	876	904	904	ss
400 α	400 α	15,0	10,0	21			906		23	50 15	886	883	911	911	ss
	420 β	20,3	6,7	22	55 36	916	914	s				886	914	914	sm
	402 β	—	7,6	22	57 12	924	916	sm							
	313 β	—	14,4	23			929								
	204 β	—	8,0	24	60 48	941	937								
004 α	—	—	6,0	24			941								
331 α	381 α	75,0	25,0	25	63 00	950	941	mst	26, 28	56 15	920	920	948	948	m, m
420 α	420 α	82,0	27,5	26	64 15	955	954	st	27, 29	58 30	931	931	958	959	stat, ss
422 β	422 β	26,7	18,6	26			957	mst						954	
	402 α	—	28,6	27	67 54	967	957								
35*	313 α	—	57,8	27	69 12	971	973	s	28	62 30	948	950	979	979	m
	511 β	34,3	25,2	28			978								
	204 α	—	12,4				978								
	338 β	34,3	42,0				983								
422 α	422 α	184,0	116,0	29	78 30	992	997	st	28	62 30	948	950	979	979	m
	115 β	—	—				997		30	68 45	969	971	998	998	m

1) 2) 3) 4) vgl. Anmerkungen 1, 2, 3, 4 auf S. 989.

Area	311p	29,3	20,0	17, 17a	85	00	759	778	755 (758) (780)	780 (783) (806)	16	34	54	757 ₆	755 758 780	785 788 811
221α	—	—	6,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
310α	113β	—	5,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
222α	222β	8,5	8,5	17a, 18	36	51	778	801	774	800	18	36	36	775	774	804
311α	203β	1,4	1,4	18, 19a	39	15	801	828	801	827	19	39	18	802	801	831
222α	312β	—	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400β	400β	21,5	21,5	19	21	41	819	848	819	844	20	41	24	820	819	849
401β	401β	5,0	3,75	20	43	24	837	837	837	862	21	43	24	837	837	877
203α	—	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
312α	—	—	4,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
330β	—	—	8,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
004β	—	—	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
228β	—	—	1,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
331β	—	—	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400α	400α	19,3	6,7	23	48	24	874	874	875	901	23	48	30	874 ₅	875	905
420β	420β	15,0	10,0	23	49	30	881	881	882	907	24	49	36	882	882	912
402β	402β	20,3	6,7	24	50	15	886	886	885	911	24	50	15	886	885	916
313β	—	—	7,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
204β	—	—	14,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
004α	—	—	8,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
331α	331α	75,0	25,0	26, 28	56	00	919	946	920	946	27	56	00	918 ₅	920	950
420α	420α	82,2	27,5	27	58	24	980	951	930	956	28	58	06	929	930	961
422β	422β	26,7	18,6	29	—	—	—	—	926	951	—	—	—	—	926	955
402α	—	—	28,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
313α	—	—	57,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
511β	511β	34,3	25,2	29	63	24	951	—	950	976	29	63	00	950	950	980
224β	—	—	12,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
204α	—	—	42,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
333β	333β	84,8	14,8	29	63	24	951	—	950	976	29	63	00	950	950	980
422α	422α	184,0	116,0	80	68	30	969	—	970	996	30	68	36	969	971	987
115β	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) 2) 3) 4) vgl. Anmerkungen 1, 2, 3, 4 auf S. 989.

Legierungen mit 0,750 Molenbruch Cu

Berechnete Indizes und Intensitäten			Legierung, Film Nr. 252. 0,750 Molenbruch gewalzt, ungetempert und abgeschreckt					Legierung, Film Nr. 220. 0,750 Molenbruch gewalzt, getempert und abgeschreckt (linke Filmhälfte)							
Indizes, kubisch- flächen- zentriert	Indizes, Ver- bindung Cu ₃ Au kubisch ¹⁾	$\frac{I}{I_0}$ ber. flächen- zentriert (kubisch ²⁾)	$\frac{I}{I_0}$ ber. Verbin- dung Cu ₃ Au ³⁾	Nr.	$\frac{\theta}{2}$	gem.	log sin $\frac{\theta}{2}$	log sin $\frac{\theta}{2}$	gem.	Nr.	$\frac{\theta}{2}$	log sin $\frac{\theta}{2}$	ber. kubisch Cu ₃ Au	$\frac{I}{I_0}$	beob.
	001 β		9,6										9,274		
	001 α		23,8		1								319		
	101 α		9,05		2	17° 48'							424		
	111 β	42,2	21,6		3	18 51	9,485						468		
	111 α	100,0	42,2		4, 4'	21 12	509	9,510	19° 15'	5	19° 15'	9,518	512	ms	
	002 β	30,2	100,0		6	24 45	558	557	21 21	7	21 21	561	559	ms	
	002 α	71,0	30,2		6	24 45	622	572	24 45	9	24 45	622	574	st	
	210 β	6,8	71,0		8	27 21	662	616	27 24	11	27 24	663	623	s	
	211 β	4,75	6,8		8	27 21	662	660	27 24	11	27 24	663	661	s	
	210 α	14,7	4,75		10	30 39	707	(706)	30 39	14	30 39	707	668		
	211 α	11,8	14,7		11	32 03	725	722	32 15	14	32 15	727	707	m	
	202 β	19,2	19,2		12	33 30	742	(747)	33 30	18	33 30	748	724	m	
	202 α	45,3	3,9		14	36 21	773	765	36 15	18	36 15	772	748	ms	
	310 β	27,0	45,3		15	39 03	789	789	39 03	20	39 03	795	767	ms	
	311 β	27,0	27,0		15	39 03	789	789	39 03	20	39 03	795	792	ss	
	300 α	9,15	9,15		15	39 03	789	789	39 03	20	39 03	795	792	ss	

202 α	202 β	45,3	45,3	14	36 21	773	765	st	18	36 15	772	767	mst
311 β	310 β 311 β 300 α 221 α	27,0	27,5 27,0 9,15	15	39 08	799	790	sss?	20	38 33	795	792	ss
222 β	322 β 310 α	8,3	8,3 10,7	16	40 00	808	792 810	s	21	40 54	816	794 811 817	s
311 α	320 β	67,2	2,18 67,2	17	43 38	838	836	st	22	43 51	841	828 837 844	m
222 α	321 β 222 α	21,6	2,08 21,6	17'	45 45	855	855	m	23	46 03	857	856 875 872	m
400 β	320 α 400 β 401 β 322 β	5,17	5,76 5,17	18	47 33	868	871	ss				886 890	
	321 α 411 β 330 β	13,2	3,85 13,2									899	
331 β	331 β 331 β	21,6	2,9 21,6	19	54 30	911	910	s	25	55 00	913	912	ss
400 α	400 α 401 α 322 α	17,0	17,0 23,0	20	55 45	917	917 921	s	26 27	56 06 57 00	919 923	919 923	ms ms
420 β	420 β 350 α 411 α	23,0	13,5 4,55 2,47									932	
	331 α 422 β	91,5	11,1 91,5	21	64 45	956	955	mst	28	64 30	955	945	stst
402 α	402 α 500 β 430 β	108,0	82,3 108,0	22	67 45	966	960 966	mst	29 30	68 15 68 00	962 967	961 967	m stst
	421 α 431 β 501 β	12,7	4,27 24,5 12,7									971	
333 β	332 α 333 β 511 β	76,1	16,6 76,1				986		31	75 45	986	976 979 986	st

1) Vgl. S. 965. 2) Entsprechend dem flächenzentrierten Mischkristall dieser Zusammensetzung.
3) Berechnetes Verhältnis $i_{h,kl}/i_{111\alpha}$ nach Formel auf S. 967 ($k_g = \frac{1}{3} i k_\alpha$ gesetzt).

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Legierungen mit 0,750 Molenbruch Cu

Berechnete Indizes und Intensitäten				Legierung, Film Nr. 205 0,750 Molenbruch gewalzt, getempert und langsam gekühlt				Legierung, Film Nr. 205 Breite, verwachsene Interferenzstreifen					
Indizes kubisch- flächen- zentriert	Indizes Ver- bindung Cu ₃ Au kubisch ¹⁾	zentriert kubisch ²⁾ % ber. Flächen-	zentriert kubisch ³⁾ % ber. Verbin- dung Cu ₃ Au ⁴⁾	Nr.	$\vartheta/2$ gem.	$\log \sin \vartheta/2$ gem.	$\log \sin \vartheta/2$ ber. kubisch	beob.	Nr.	$\vartheta/2$ gem.	$\log \sin \vartheta/2$ gem.	$\log \sin \vartheta/2$ ber. kubisch	beob.
111 β 111 α	001 β	9,6	23,3	1	11°46'	9.309	9.274	st	a	8°21'	9.161	9.127	ss
	001 α	9,05	9,05	2	17 13	472	425	s	b	9 43	237	172	ss
	101 α	21,6	21,6	4	19 25	532	513	s	c	10 31	261	262	ss
	111 β	42,2	42,2	5	21 15	559	559	stat	d	11 08	286	278	ss
002 β 002 α	002 β	30,2	30,2	m	21 50	{570	575	s	e	12 17	326	326	s
	002 α	71,0	71,0	n	22 07	{576	620	st	f	13 48	377	365	s
	210 β	6,8	6,8	6	24 10	612	624	}	g	15 00	413	411	s
	211 β	4,75	4,75	7	27 00	667	662		h	15 48	435	428	ss
202 β	210 α	14,7	14,7	7	27 00	667	669	}					
	211 α	11,8	11,8	8	30 26	705	708						
	202 β	19,2	19,2	8'	31 40	720	725	s					
	231 β	3,9	3,9	9	34 21	752	750	s					
202 α	302 α	45,3	45,3	10	36 09	771	769	st	2*	17 13	472	471	s
811 β	810 β	2,75	2,75	11	38 30	794	773	s	i	18 24	498	475	ss
	811 β	27,0	27,0				793					497	ss

202 α	202 α	45,3	45,3	10	38 09	771	763	st	2*	17 13	472	471	s
311 β	310 β	27,0	2,75	11	38 30	794	773	s	i	18 24	498	475	ss
221 β	311 β	8,3	9,15				793					497	ss
222 β	221 β						796					499	ss
310 α	320 β	67,2	8,3	12	40 57	817	812	s	k	18 58	511	515	ss
311 α	320 β	2,13	10,7	13	42 34	830	818	s				521	ss
321 β	321 β	67,2	2,13	14	43 26	837	829	s	l	20 53	548	533	ss
222 α	322 α	2,03	67,2	15	44 20	847	839	s				542	ss
320 α	320 α	21,6	2,03	16	45 57	857	845	s	5*	21 15	559	550	stst
400 β	400 β	5,17	5,76	17	48 19	873	857	st				560	stst
	401 β	5,17	5,17				873						
	322 β	3,85	3,85				887					590	
	321 α	13,2	13,2	18	51 08	891	891	st				594	
331 β	411 β	2,9	2,9				900					603	
400 α	330 β	21,6	21,6	19	54 52	913	913	s	o	24 08	611	615	ss
420 β	331 β	17,0	17,0	20	56 49	923	920	s				628	
	401 α	23,0	23,0	21	58 48	931	923	s				627	
	322 α	13,5	13,5				933						
	411 β	4,55	4,55				934						
	332 β	2,47	2,47				942						
331 α	330 α	11,1	11,1	22	61 21	943	944	s					
422 β	411 α	91,5	91,5	23	64 20	955	955	st					
402 α	331 α	32,3	32,3	24	67 14	965	961	st					
	422 β	108,0	108,0	24'	67 45	967	967						
	402 α	500 β	4,27	25	68 56	970	970	s					
	421 α	430 β	24,5	26	70 25	974	977	s					
	431 β	12,7	12,7	28	72 23	979	979	s					
333 β	501 β	16,6	16,6	29	74 07	983	986	s					
511 β	332 α	76,1	76,1	30	75 05	985,5	986	mst					

1) 2) 8) vgl. Anmerkungen 1, 2, 3 auf S. 999.

bringen.¹⁾ Bei völlig unregelmäßiger Orientierung der Kristalle an der Oberfläche des Präparats ist der Säureangriff noch inhomogener, insofern als alle Kristalle bevorzugt aufgelöst werden, die nicht gerade mit der Fläche kleinster Lösungsgeschwindigkeit parallel zur Oberfläche liegen. Es bildet sich auch hier ein Ätzrelief heraus, und es kann bei genügend großem Kristallkorn durch seitliche Unterhöhlung zum Herausfallen der stehengebliebenen Kristalle und damit zu einem völligen Zerfall des Präparats kommen. Auch bei nicht getemperten edlen Legierungen werden beim Beginn des Lösungsprozesses Stellen leichter Angreifbarkeit vorhanden sein. Als solche können einmal die beim Walzen gebildeten Störungszonen des Kristallgitters wie auch die ursprünglich vorhandenen Lockerstellen (Kristallgitterporen) angesehen werden. Auch bei der Ausbildung der nach Masing und Borelius auftretenden röhrenförmigen Hohlräume muß erst ein Teil der Kupfermenge herausgelöst werden, ehe die schließlich nur mit edlen Atomen besetzten Wände einem weiteren Angriff Halt gebieten.

Aus alledem dürfte hervorgehen, wie mannigfaltig die Umstände sind, die bei der Herausbildung einer „Resistenzgrenze“ in metallischen Systemen mitwirken, und daß von einer *scharfen* Resistenzgrenze im quantitativen Sinne weder nach der Menge der herausgelösten Komponente noch nach der Lage der Resistenzgrenze die Rede sein kann. Die Erscheinung der Resistenzgrenzen läßt sich in Anbetracht dieser Umstände nicht von einer allgemeinen Theorie des Kristallwachstums und der -Auflösung abtrennen, für welche die experimentellen Unterlagen auch heute noch recht mangelhaft sind.

Zusammenfassung

Sorgfältige Auflösungsversuche am System Au-Cu mit Salpetersäure haben gelehrt, daß die Schlußfolgerungen, die

1) Ähnliche Erscheinungen werden bei der Auflösung von Metalleinkristallen, z. B. von Al-Kristallen in einem Gemisch von konzentrierter HCl und HF beobachtet. Es entstehen regelmäßige, kristallographisch orientierte Ätzflächen, die die bekannte dislozierte Reflexion hervorrufen (Czochralski).

Tammann aus seinen Versuchen gezogen hat, nicht stichhaltig sind. Eingehende Röntgenuntersuchungen haben weiterhin keine Bestätigung der von Tammann vorausgesagten normalen Verteilungen gebracht. Eine absolute Resistenzgrenze im quantitativen Sinne, unabhängig von Temperatur und Art des Lösungsmittels, besteht unseres Erachtens nicht. Es werden Gesichtspunkte angegeben, auf Grund deren sich die im Gegensatz zu der nicht vorhandenen Eindeutigkeit Tammanns beobachtete Vielheit der Erscheinungen erklären ließe.

Leipzig, Physikalisch-chemisches und Mineralogisches Institut der Universität.

(Eingegangen 15. Juni 1928)

2. Kathodenzerstäubungsprobleme

(IV. Mitteilung)

Der Einfluß von Material und Zustand der Kathode auf den Zerstäubungsprozeß; von E. Blechschmidt und A. v. Hippel

In der III. Mitteilung hatte der eine von uns³⁾ eine Theorie der Kathodenzerstäubung entwickelt unter der Grundannahme, daß es sich bei der Zerstäubung um einen lokalen Verdampfungsprozeß handelt. Die einzelnen Phasen des Vorganges wurden theoretisch diskutiert und die gewonnenen Vorstellungen durch die experimentellen Daten der I.—III. Mitteilung¹⁻³⁾ weitgehend gestützt. Dabei war die formelmäßige Behandlung des Sublimationsaktes unter Zugrundelegen eines stark vereinfachten Bildes erfolgt: Die Kationenenergie sollte z -Atome in Gleichverteilung auf eine mittlere Temperatur \bar{T} erhitzen, dementsprechend ein Oberflächenausschnitt $\Delta \bar{F}$ für die Zerstäubung wirksam sein. Während eines kleinen Zeitabschnittes Δt sollte sich über diesem Flächenstückchen Sättigungsdampfdruck einstellen, dann die Temperaturerhöhung momentan wieder verschwinden, nachdem der tatsächlich beobachtete Zerstäubungseffekt erreicht war. — In der hier vorgelegten Arbeit wird diese Vereinfachung zugunsten einer genaueren Behandlung fallen gelassen, dann die Theorie mittels einer neuen Methode an den sich bisher so abweichend verhaltenden, unedlen Metallen geprüft.

Die Arbeitsteilung in dieser gemeinsamen Mitteilung ist so erfolgt, daß die theoretische Weiterbehandlung von Hrn. v. Hippel gegeben wurde, beide Verfasser gemeinsam haben

1) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. 80. S. 672. 1926.

2) E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. 81. S. 999. 1926.

3) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. 81. S. 1043. 1926.

die experimentelle Methode durchgebildet, die Messungen selbst sind während Hrn. v. Hippels Abwesenheit durch Hrn. Blechschmidt allein ausgeführt worden.

I. Erweiterung der Theorie

Die durch einen Kationenstoß ausgelöste Anzahl P von Zerstäubungspartikeln ist gleich der Anzahl z von Metallatomen der Oberfläche, die durch den Ionenaufprall einen zur Sublimation genügenden Energiebetrag übermitteln erhalten, multipliziert mit einem Wahrscheinlichkeitsfaktor W für das tatsächliche Eintreten der Emission:

$$(1) \quad P = z \cdot W.$$

Diese Gleichung läßt sich näher präzisieren: Dringt das Kation nicht unter die Metalloberfläche, d. h. handelt es sich nicht um Protonen oder α -Teilchen¹⁾, so wächst die Anzahl z proportional mit dem Energiebetrag U_1 , den das Kation kalorisch zur Verfügung stellt. Der Wahrscheinlichkeitsfaktor W andererseits ist proportional zur Verdampfungswahrscheinlichkeit u der Metallatome aus der Oberfläche und umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit des Temperaturausgleiches v . (1) geht damit über in

$$(1a) \quad P = C U_1 \cdot \frac{u}{v}.$$

Die Verdampfungswahrscheinlichkeit u läßt sich, wie folgt, diskutieren: Hat ein Atom der Oberfläche die Austrittsarbeit w zu leisten, um in den Dampfraum überzutreten, so ist nach einem bekannten Satz der statistischen Mechanik das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß sich das Atom im Dampfraum oder in der Oberfläche befindet, gegeben durch $e^{-\frac{w}{k \cdot T}}$. Für $w = 0$ würde das Atom aus der Oberfläche herausfliegen, wenn seine thermische Eigenschwingung es mit einer Komponente senkrecht zur Oberfläche bewegt, also mit einer Wahrscheinlichkeit, die praktisch gleich seiner Eigenschwin-

1) Bei Zerstäubung in H_2 hätte man auf das Verhältnis von Proton zu Molekülonen und die mit ihm steigende Zerstäubungsabnahme Rücksicht zu nehmen.

gung v_m ist. Für $w \neq 0$ ist dementsprechend die Verdampfungswahrscheinlichkeit gegeben durch

$$(2) \quad u = v_m \cdot e^{-\frac{w}{k \cdot T}} \cdot 1)$$

Die *Geschwindigkeit des Temperatúrausgleiches* v andererseits ergibt sich wie folgt: Überträgt man das makroskopische Bild der Wärmeleitung auf atomare Dimensionen, so leitet ein Atom auf seine Nachbarn einen Wärmestrom über, gegeben durch das Produkt aus atomarem Leitvermögen und Temperaturgradienten. Als atomares Wärmeleitvermögen wäre sinngemäß zu definieren der Wärmefluß durch die Seitenfläche eines Elementarkubus, dessen Kantenlänge gleich ist dem mittleren Atomabstand b und über dessen Länge die Temperatur um einen Grad abfällt. Das atomare Leitvermögen κ_a steht danach zum normalen Leitvermögen κ des Metalls in der Beziehung:

$$(3) \quad \kappa_a = \frac{\kappa \cdot b^3}{b}.$$

Der Wärmestrom findet, wenn in erster Näherung für einen differentiellen Zeitabschnitt die zeitliche Änderung des Temperaturgradienten und die Weiterleitung über die n -Nachbaratome hinaus vernachlässigt wird, sein Äquivalent in der Temperaturerhöhung dieser Atome, deren jedes die Wärmekapazität $3k$ besitzt. Als die für das Metall charakteristische Geschwindigkeit des Temperatúrausgleiches hat man demnach zu definieren:

$$(4) \quad v = \frac{dT}{dt} = \frac{\kappa \cdot b}{3nk}.$$

Setzt man (4) und (2) in (1a) ein, so folgt für die Anzahl Zerstäubungspartikel pro Kationenstoß:

$$(5) \quad P = C \cdot U_1 \frac{3nk}{\kappa \cdot b} \cdot v_m e^{-\frac{w}{k \cdot T}}.$$

Der Einfluß von Oberflächenschichten:

Bisher haben wir ganz davon abgesehen, daß sich die Kathode beim Zerstäubungsprozeß in einer Gasatmosphäre be-

1) Eine genaue Diskussion z. B. nach Frenkels Theorie der Adsorption: J. Frenkel, Ztschr. f. Phys. 26. S. 117. 1926, führt zum gleichen Resultat.

findet, daher normalerweise von einer adsorbierten Gasschicht mehr oder weniger vollständig bedeckt sein wird. Mit der Existenz einer solchen Oberflächenhaut über den Metallatomen ändert sich dreierlei in dem bisherigen Bilde:

1. Die *Reflexion der Kationen*, die gegenüber einer sauberen Metalloberfläche nahezu Null ist, kann bei Absättigung der Oberflächenkräfte durch adsorbierte Gasmoleküle einen sehr erheblichen Prozentsatz erreichen. Es ist demnach in die Formeln ein Reflexionskoeffizient r einzuführen.¹⁾

2. Die Austrittsarbeit w , die bei reinen Metalloberflächen in die atomare Sublimationswärme q_a übergeht, erhält einen Zusatzbeitrag w_1 , der direkt jede Zerstäubung verhindern kann, weil er bei gleichbleibender Wärmeabklingung im Metall die Verdampfungsgeschwindigkeit exponentiell herabsetzt. Dies erklärt wohl alle Beobachtungen über Zerstäubungsverzug oder völliges Ausbleiben von Zerstäubung bei Anwesenheit von Oxydschichten usw.

3. Es kann ein Ansteigen der Zerstäubungsintensität mit der Kathodentemperatur beobachtet werden, viel früher, als nach den bisherigen Überlegungen zu erwarten, weil mit steigender Temperatur ein Abdestillieren der Oberflächenschicht einsetzt. Es ist danach r und w in unseren Formeln als Funktion der makroskopischen Kathodentemperatur \bar{T} anzusehen.

Damit findet die Zerstäubungsintensität I , die in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit ausgelöste Anzahl Metallatome, an Stelle durch Gleichung (19) der III. Mitteilung, ihre allgemeine Darstellung in

$$(6) \quad I = B \cdot \frac{i}{(1 + c_a)} \cdot (1 - r(\bar{T})) \cdot U_1 \cdot \frac{3\pi k}{\pi b} \cdot v_m \cdot e^{-\frac{q_a}{k \cdot \bar{T}} - \frac{w_1(\bar{T})}{k \cdot \bar{T}}}.$$

1) J. Langmuir, Phys. Rev. 8. S. 149. 1916, behandelt das Verdampfen von Molekülen. Er leitet auf etwas anderem Wege als oben die von r reziproke Größe, die Abklingzeit, ab und weist mit besonderem Nachdruck darauf hin, daß ihr numerischer Wert die Zeit einer atomaren Wärmeschwingung von Größenordnungen unterschreitet, also die Leitungselektronen den Wärmetransport übernehmen müssen. Nach seinen Untersuchungen scheint ein Reflexionskoeffizient r bis etwa 90 Proz. für adsorbierten Wasserstoff möglich. Wieweit sich das Bild dadurch ändert, daß im Zerstäubungsfalle das auftreffende Gasmolekül ein Ion ist, läßt sich vorerst schwer sagen.

Wie früher, bezeichnet $\frac{i}{(1+C_s)}$ die Anzahl der Ionen, die sekundlich die Flächeneinheit der Kathode trifft.

Es ist vielleicht nützlich, sich die Bedeutung von (6) noch einmal in Worten klar zu machen: Die sekundlich auf die Flächeneinheit der Kathode übertragene Wärmeenergie $\frac{i}{(1+C_s)} (1 - r(\bar{T})) U_1$ bestimmt, mit einem Proportionalitätsfaktor B multipliziert, die Anzahl der Atome, die durch den Ionenaufprall zur Sublimation befähigt werden. Wie viele von ihnen tatsächlich den Metallverband verlassen, ergibt die Multiplikation mit dem Wahrscheinlichkeitsfaktor

$$\frac{3nk}{\pi b} v_m \cdot e^{-\frac{q_a}{k \cdot T} - \frac{w_1(\bar{T})}{k \cdot T}},$$

in dem Verdampfungsgeschwindigkeit und Wärmeleitung Berücksichtigung finden.

Gleichung (6) erlaubt keine quantitative Auswertung, solange die Zerstäubung in der Glimmentladung und nicht im Hochvakuum mit Ionen einheitlicher Geschwindigkeit vorgenommen wird und damit der Ionenstromanteil am Glimmstrom sowie die kalorisch pro Ion auf die Kathode übertragene Energie U_1 nur näherungsweise anzugeben sind (vgl. III. Mitteilung). Jedoch gestattet (6) über die Richtigkeit der Verdampfungstheorie durch Experimente in zwei verschiedenen Richtungen zu entscheiden. Sie liefert den Zusammenhang zwischen der Zerstäubungsintensität und den Betriebsbedingungen der Glimmentladung; hier hat sie sich, wie die III. Mitteilung an Hand der experimentellen Daten der II. Mitteilung nachwies, bewährt. Sie formuliert auf der anderen Seite einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Zerstäubungsintensität und den Eigenschaften des Kathodenmetalls; hier scheint nach der III. Mitteilung eine Übereinstimmung erzielbar, wenn man die zur Oberflächenschichtbildung neigenden Metalle in eine besondere Reihe ordnet. Welche Reihenfolge man nach (6) erwarten sollte, zeigt Tab. 1. In ihr ist b ermittelt worden nach der Beziehung:

$$b = \sqrt[3]{\frac{M}{\varrho \cdot N_0}} \quad \begin{array}{l} M = \text{Atomgewicht,} \\ \varrho = \text{Dichte,} \\ N_0 = \text{Avogadro'sche Zahl.} \end{array}$$

Die Eigenfrequenz der Oberflächenatome wurde aus der Debye'schen Theorie der spezifischen Wärme berechnet mittels der

charakteristischen Temperaturen Θ .¹⁾ Die Sublimationswärmen sind berechnet worden als Differenz: Fester Zustand Zimmertemperatur bis dampfförmiger Zustand Zimmertemperatur mittels der im Landolt-Börnstein und in den Critical Tables gegebenen Daten für Schmelz- und Verdampfungswärme und die spezifischen Wärmen. Für die Verdampfungswärmen sind, soweit Unterlagen vorhanden waren, die nach der Hildebrandschen Regel²⁾ berechneten Werte als die sichersten betrachtet worden. Trotzdem sind die Sublimationswärmen natürlich sehr unsicher, ebenso die Eigenfrequenzen.

Tabelle 1

Metall	Wärmeleitfläche $\alpha \cdot 10^3$	Mittlerer Atomabstand $b \cdot 10^8$	Eigen- schwingungen $\nu_m \cdot 10^{-11}$	Sublimations- wärme pro Mol $W_s = q_s \cdot N_0$ kcal.
Hg	2	1,3	—	16,6
K	23	4,2	—	25
Na	32	3,4	35	30
Cd	22	1,3	34	30
Zn	26	1,2	48	34,5
Mg	37	2,8	—	39,5
Li	71	2,8	—	49,5
Tl	9,2	1,4	20	50
Bi	1,9	1,5	—	52
Sb	4,2	1,4 ₆	—	53
Pb	8,3	1,4 ₆	18	58
Al	48	2,5	82	66
Mn	—	1,1	—	70
Ag	100	1,2	44	73
Sn	15	1,4	—	80
Cr	—	1,1	—	80
Cu	92	1,0 ₆	65	86
Au	70	1,2	—	95
Ni	14	1,0	—	92
Fe	12	1,05	89	99
Pd	17	1,15	—	112,5
Pt	17	1,15	—	155(?)

Aus Tab. 1 geht hervor, daß im allgemeinen entsprechend unserer Annahme in der III. Mitteilung die im Exponenten auftretende Sublimationswärme den Ausschlag gibt, daß jedoch Umordnung benachbarter Elemente durch die anderen Faktoren bewirkt werden kann (z. B. Na—Cd, Tl—Bi). Ob sie

1) Vgl. E. Schrödinger, Phys. Ztschr. 20. S. 476. 1919.

2) J. H. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc. 40. S. 45. 1918.

stattfindet, läßt sich bei den weiteren Fehlergrenzen der Daten vorerst nicht sagen.

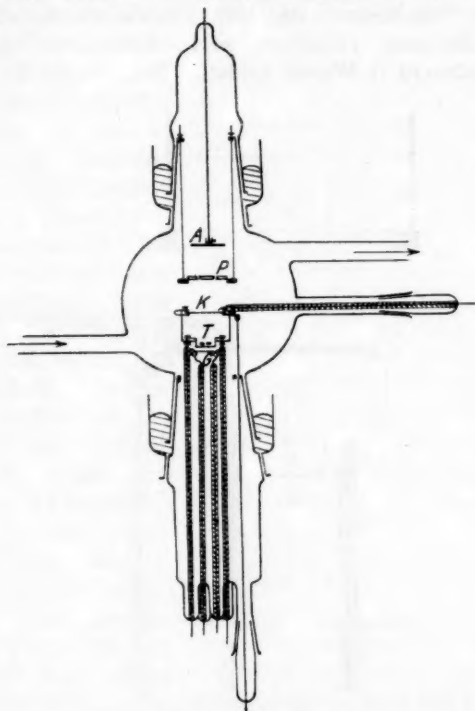
Die bisher tatsächlich von uns beobachtete Zerstäubbarkeitsreihe lautet nach der III. Mitteilung: Cd, Ag, Cu, Au, Bi, Ni, Sb, Pb, Sn, Pt, Fe, W, Zn, nach sinkender Zerstäubung geordnet. Sie muß entsprechend der schon früher ausgesprochenen Annahme bei den unedlen Metallen völlig gefälscht sein durch Oberflächenschichten, falls die Verdampfungstheorie richtig ist. So wurde die folgende Experimentaluntersuchung angesetzt mit dem Ziel, die Zerstäubung an reinen Metalloberflächen zu messen.

II. Die experimentelle Methode

Die Kathode wurde im Hochvakuum durch Verdampfen hergestellt, dann die Zerstäubung in strömendem Neon-Heliumgemisch vorgenommen, wobei das Gas dauernd durch gekühlte Adsorptionskohle filtriert wurde. Damit ist die Hauptfehlerquelle aller bisherigen Messungen beseitigt, bei denen grundsätzlich die Metallkathode aus Luft in das Vakuum gebracht wird und, soweit es sich um unedle Metalle handelt, überhaupt nicht mehr von den Oberflächenschichten zu befreien ist.

Die Versuchsanordnung sah entsprechend folgendermaßen aus (Fig. 1—3): Als Zerstäubungsraum diente ein kugelförmiges Gefäß von 12 cm Durchmesser mit je einem etwa 6—7 cm weiten Schliffansatz oben und unten, um eine leichte Auswechselbarkeit der inneren Teile zu gewährleisten. Die Verdampfungsanordnung (Fig. 2) war auf dem von unten einzuführenden Innenschliff aufgebaut. Als Verdampfungsraum diente ein kleiner Topf *M* aus Jenaer Tempaxglas von 3,5 cm Innendurchmesser und 2,2 cm Höhe. Aus dem Boden war eine kreisrunde Scheibe von 1,5 cm Durchmesser ausgeschnitten. In diese Öffnung wurde ein entsprechender Tiegel *T* aus Tantal, später auch aus Nickel, von etwa 5 mm Höhe eingesetzt. Der Topf wurde getragen von zwei in den Schliffansatz eingeschmolzenen und verglasten Molybdändrähten *C* von 2 mm Stärke, die vermittelt einer Kupferhülse *D* mit Gewindeansatz durch den Boden des Topfes hindurchgeführt und mit diesem durch eine Mutter *E* verschraubt waren. Der Topfboden war durch Schleifen entsprechend vorbereitet. Mit diesen Drähten wurde auch der Tiegel *T* zum Anlegen der

Spannung verbunden. Den oberen Abschluß des Topfes bildete ein Deckel *K*, auf dem sich das verdampfende Metall niederschlagen konnte, der also als Unterlage für die spätere Kathode diente. Der Deckel war drehbar angeordnet, die Achsen *F*

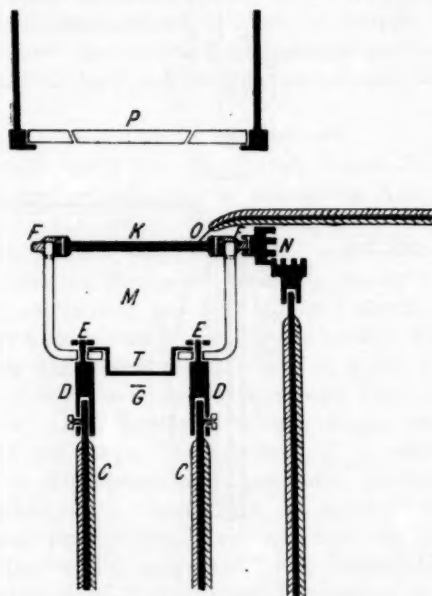


Zerstäubungsgefäß.

Fig. 1

lagerten in den dazu passenden Aussparungen des Topfes. Die Deckeloberfläche und der Topfrand befanden sich in der gleichen Ebene, um etwaige Störungen bei der Zerstäubung zu vermeiden. Ein zwischen der Topfwand und dem Deckel notwendiger Spalt war so eng, daß während der Verdampfung kein Metaldampf durch ihn hindurch treten konnte. Er erwies sich aber auch als notwendig, damit die während der Verdampfung mit einer Metallschicht bedeckten Gefäßwände nicht

am Zerstäubungsprozeß teilnehmen. Der Tiegel wurde durch Elektronenbombardement von einer Glühkathode *G* geheizt, die sich in etwa 2—3 mm Abstand unter dem Tiegel befand. Hierzu diente eine Platinfolie, 5 μ dick und 3 mm breit, die auf ihrer Oberfläche unter der Tiegelmitte zur Erzielung höherer Emission präpariert war. Verwendet wurde hier Bariumhydroxyd in Wasser gelöst, z. T. auch das Rezept der



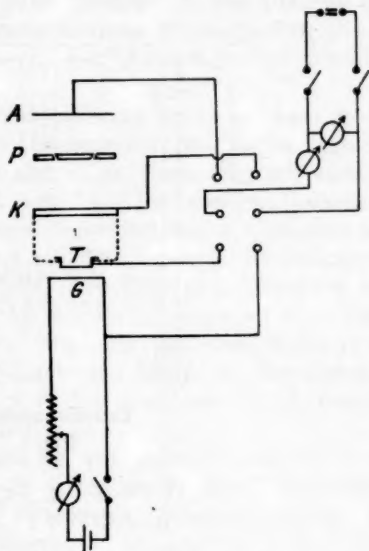
Verdampfungsanordnung.

Fig. 2

Western Electric Company mit in Paraffin aufgeschwemmte Barium- und Calciumcarbonat. Die Platinfolie saß zwischen zwei Backen festgeklemmt, die ihrerseits wieder auf den als Zuleitungen dienenden verglasten Molybdändurchschmelzungen befestigt waren.

Die Zerstäubungsanlage baute sich über der Verdampfungsanordnung auf. Demgemäß mußte die auf der Innenseite des Topfdeckels niedergeschlagene Kathode zunächst einmal herum-

gedreht werden. Dazu saß auf einer Achse F des Deckels ein Zahnrad N , das von außen durch einen Drehschliff betätigt werden konnte. Die Kontaktgebung erfolgte durch die Spitze O eines bis an das äußerste Ende verglasten Molybdändrahtes, die durch einen seitlich an das Zerstäubungsgefäß angesetzten Drehschliff an die Kathode angedrückt werden konnte. Um Störungen möglichst zu vermeiden, wurden die Achslager für den die Kathode tragenden Topfdeckel aus Elfenbein hergestellt. Die Anode A war an einer Durchschmelzung durch den oberen Schliffansatz befestigt. Sie bestand aus einem Kupferblech von der gleichen Größe wie die Kathode. Als Auffangplatte P diente eine Glasscheibe von 4,5 cm Durchmesser, die von einem schmalen Messingring getragen wurde, der seinerseits an drei Messingdrähten hing, die mit einem auf dem oberen



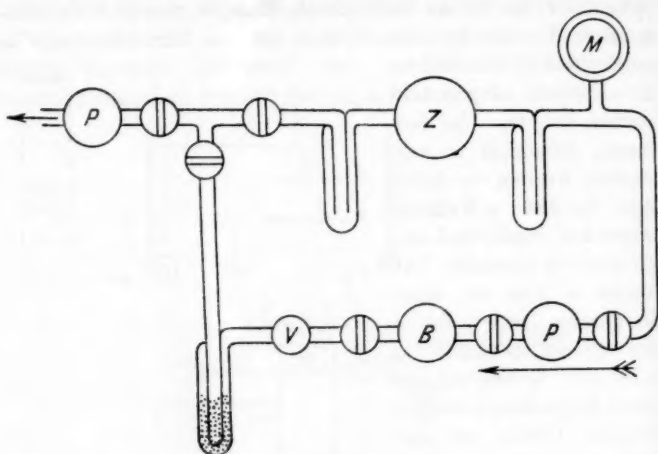
Schaltschema.

Fig. 3

Innenschliffwand lagernden Messingring, in ihrer Höhe verstellbar, verschraubt waren. Zur Bestimmung der Beschlagsdichte wurde ein mittlerer Ausschnitt der Auffangplatte von 2,5 cm Durchmesser verwendet, der durch konischen Schliff in dem äußeren ringförmigen Teil der Platte saß und mit ihr während der Zerstäubung eine einheitliche Fläche bildete.

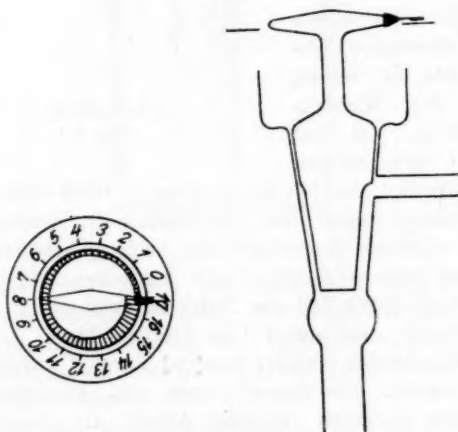
Die Schliffe des Gefäßes konnten durch Quecksilber abgedichtet werden. Die Gaszuführung und Evakuierung erfolgten durch je einen seitlichen Ansatz am Zerstäubungsgefäß. Der Übergang von Verdampfung zu Zerstäubung wurde durch einfaches Umschalten der Hochspannung herbeigeführt.

Für Versuche mit einem Neon-Heliumgemisch wurde eine besondere Kreislaufanordnung verwendet, die Fig. 4 zeigt. Das in dem Vorratsgefäß *B* aufbewahrte Neon-Heliumgemisch



Versuchsanordnung.

Fig. 4



Ventil.

Fig. 5

konnte über ein Ventil *V* und durch ein mit Adsorptionskohle gefülltes Dewargefäß in die zuvor hochevakuierte Zerstäubungskammer *Z* einströmen, und wurde von hier aus vorbei an dem Manometer *M* von der Pumpe *P* in das Vorratsgefäß zurückgepumpt. Vor und hinter dem Zerstäubungsraum befanden sich noch je ein Dewargefäß. Die Adsorptionskohle wurde zur Beseitigung aller im Neon-Heliumgemisch enthaltenen Beimischungen und Verunreinigungen mit flüssiger Luft gekühlt.

Zum Zwecke der Druckregulierung wurde ein besonderes Ventil angefertigt, da eine Änderung des Druckes im Vorratsgefäß hier nicht in Frage kam. Das Ventil (Fig. 5)¹⁾ besteht vollständig aus Glas und hat die Form der Pumpenhähne. Das Küken des Hahnes weist keine Bohrung auf, sondern ist in seinem unteren Teil so geschliffen, daß es in der Ausgangsstellung vollständig abschließt, dann einen sich allmählich erweiternden Spalt freigibt, bis der Hahn nach etwa 270° Umdrehung ganz geöffnet ist. Man hat auf diese Weise eine Regulierbarkeit, die nur durch den Druck im Vorratsgefäß begrenzt ist, abgesehen von den Einflüssen durch Gefäßdimensionen und Pumpenleistung.

Die Druckmessung erfolgte mit einem Manometer nach Reden (bis 10^{-3} mm), die Spannung wurde einer Gleichstrommaschine (bis 5000 Volt) entnommen, gemessen wurde mit Drehspulpräzisionsinstrumenten.

An Versuchsgasen kamen Argon und ein Neon-Heliumgemisch²⁾ zur Verwendung, die beide von der Linde-Eismaschinen-Gesellschaft in Höllriegelsgreuth zur Verfügung gestellt wurden.

Die Bestimmung der Beschlagsdichte erfolgte in der gleichen Weise wie bei unseren früheren Arbeiten mit einer Mikrowaage von Sartorius, die uns von der Notgemeinschaft überlassen wurde.

III. Die Versuchsergebnisse

a) Prüfung der Methode

Zunächst mußte festgestellt werden, ob Kathoden, die durch Verdampfung hergestellt waren, anders zerstäuben als

1) Vgl. auch E. Blechschmidt, Phys. Ztschr. 29. S. 441. 1928.

2) Auf Grund einer Gasdichtemessung bestimmt zu etwa 83 Proz. Ne und 17 Proz. He.

gewöhnliche Bleche. Gleichzeitig war zu untersuchen, welchen Anteil die Reinheit des Füllgases hierbei hat. Als Material kam für alle diese Versuche Zink zur Verwendung, bei dem nach unseren früheren Erfahrungen ein Unterschied am ehesten in Erscheinung treten mußte. Zuerst in Argon vorgenommene Versuche zeigten dieselben Resultate wie früher: Zn zerstäubte nur sehr schwach. Die Ursache dieses Versagens der Methode in Argon kann auf ungenügende Reinheit des Gases zurückgeführt werden, da man hier nicht mit flüssiger Luft ausfrieren kann, ohne gleichzeitig das Ar mit zu kondensieren.

Die Reinigungsmöglichkeiten für Neon und Helium sind bei weitem günstigere, da man ihnen alle Verunreinigungen durch Fremdgase nehmen kann, wenn man sie durch Adsorptionskohle strömen läßt, die mit flüssiger Luft gekühlt ist. Versuche mit einer normalen Zn-Kathode zeigten jedoch auch im Neon-Heliumgemisch keine nennenswerte Zerstäubung. Gearbeitet wurde dabei mit einer Stromstärke von 10 mA., einer Spannung von 900 Volt und einem Druck von etwa 0,2 mm. Die Versuchsdauer währte über eine Stunde. Äußerlich zeigte dieses Blech während der Glimmentladung eine grüngelbe Fluoreszenz, wie wir sie bereits in unserer früheren Arbeit als Kennzeichen für verunreinigte Oberflächen gefunden hatten. Bei den durch Verdampfung hergestellten Kathoden trat eine derartige Erscheinung dagegen niemals auf. Außerdem ergab sich bei Verwendung derartiger Kathoden von vornherein eine regelmäßige Zerstäubung. In dem zur Verdampfung verwendeten Tiegel zeigte sich übrigens bei Zn stets ein Rückstand, obwohl das Material chemisch rein sein sollte.

b) Die Fehlerquellen

Die Messungen sind mit folgenden Fehlern behaftet: Die Spannung ließ sich auf ± 2 Proz., die Stromstärke auf ± 5 Proz. konstant halten; diese Fehler kompensieren sich allerdings z. T. durch Gegenläufigkeit. Die Einstellung des Gasdruckes ist damit zwangsläufig festgelegt. Nicht unerheblich ist die Ungenauigkeit, die durch die Wägung bedingt wird. Die Genauigkeit der Waage betrug $\pm 0,01$ mg. Je nach dem spezifischen Gewicht des Metalls bewegt sich demnach der Fehler für die niedergeschlagene Menge bei einer auswertbaren Gesamt-

oberfläche von etwa 5 qcm und einer durchschnittlichen Schichtdicke von 50 $\mu\mu$ zwischen ± 4 und ± 6 Proz., für Al würde er sogar ± 18 und für Mg ± 28 Proz. betragen. Der Dunkelraum konnte auf $\frac{1}{3}$ mm genau gemessen werden. Die Fehler sind trotzdem nicht so groß, daß sie den gesuchten Effekt etwa vollständig überdecken könnten, wenn auch kleinere Umstellungen in der Reihenfolge besonders bei Metallen, die in der Reihe der Zerstäubbarkeit an sich sehr nahe beieinander stehen, sehr wohl möglich sind.

c) Die Ergebnisse

Für alle Versuche wurden Spannung und Stromstärke konstant gehalten, ferner der Abstand Auffangeplatte-Kathode (etwa 2 cm) und Auffangeplatte-Anode (8 cm). Gemessen wurden außerdem Druck und Dicke des Kathodendunkelraumes. Die Zerstäubung fand bei strömendem Gas statt, um auch Verunreinigungen durch Gasabgabe aus den Apparateilen des Zerstäubungsraumes auf ein Minimum herabzusetzen. Die Werte für die niedergeschlagenen Mengen sind zunächst der größeren Anschaulichkeit wegen, wie in unseren früheren Arbeiten in $\mu\mu$ -Schichtdicke angegeben. Sie stellen das Mittel aus jeweils einer Anzahl von Messungen dar.

Als Vergleichsmaterial diente Silber, das für die Kontrollmessungen sowohl nach vorheriger Verdampfung als auch als gewöhnliches Blech verwendet wurde. Ein durch Vorzerstäubung gereinigtes Blech gab gegenüber der verdampften Schicht innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Resultate. Als Betriebsdaten wurden gewählt: 10 mA und 900 Volt.¹⁾ Höhere Werte wurden vermieden, um eine Erwärmung der Apparatur zu verhindern, die unter Umständen zu Gasabgaben hätten führen können; insbesondere würden auch bei niedrigeren Drucken solche Fremdgase einen doppelt schädlichen Einfluß ausüben.

Zink. Auf den Einfluß von Oberflächenschichten bei Zink hat bereits Kohlschütter in seiner zusammenfassenden Darstellung hingewiesen.²⁾ Genauere Messungen sind allerdings

1) In den unter 1) und 2) zitierten Arbeiten steht an einigen Stellen bei den Angaben über die Stromstärke die Bezeichnung μ A. Es muß natürlich mA heißen.

2) V. Kohlschütter, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr.* 9. S. 355. 1912.

erst in neuerer Zeit vorgenommen worden. In unseren Mitteilungen 2 und 3 über Kathodenzerstäubungsprobleme haben wir bereits erwähnt, daß Zn normalerweise nur sehr schwach zerstäubt, daß bei ungekühlter Kathode aber nach längerem Ionenbombardement plötzlich nach Erreichung einer bestimmten Temperatur eine sehr intensive Niederschlagsbildung einsetzt, die die bei Zerstäubung vorkommenden Intensitäten weit übertrifft. Ganz ähnliche Beobachtungen hat auch Güntherschulze¹⁾ gemacht. Bei diesen Versuchen kann eine einfache Sublimation durch die Erhitzung der Kathode vorliegen, es könnte auch das oben besprochene Abdestillieren der Oberflächenschicht den reinen Zerstäubungseffekt gleichzeitig freigeben.

Im Gegensatz zu diesen früheren Messungen verlief die Zerstäubung im Neon-Heliumgemisch von vornherein regelmäßig, die Schichten waren außerdem bis auf einige $\mu\mu$ -Differenz, also innerhalb der Fehlergrenzen, reproduzierbar. Sie wiesen ferner ein hohes Reflexionsvermögen auf, während die bei den oben beschriebenen Versuchen entstandenen Niederschläge fast immer vollständig matt waren. Daß es sich in unserem Falle nicht um eine reine Temperaturverdampfung handeln konnte, geht daraus hervor, daß die zum Vergleich verwendete Zn-Platte bei einem zeitlich dreifachen Ionenbombardement eine nur unwesentliche Zerstäubung zeigte. Obendrein hätte sich die Zn-Platte wesentlich stärker erwärmen müssen als die auf Cu als Unterlage verdampfte Zn-Schicht, da die Zn-Platte nur halb so dick war als die entsprechende Kupferplatte.

Die erhaltenen Werte sind aus der Tab. 2, S. 1021, zu entnehmen. Die in $\mu\mu$ -Schichtdicke gefundene Niederschlagsmenge ist nach dem in der III. Mitteilung gegebenen Verfahren auf die Zahl I_d der pro qcm und sec abgelagerten Atome und schließlich auf die Zahl I der pro qcm und sec von der Kathode emittierten Atome umgerechnet und auf die gleiche Aufprallspannung V_k bezogen worden. Da die Zerstäubungsintensitäten in dem hier in Frage kommenden Bereich etwa proportional V_k sind²⁾, so wird eine derartige Umrechnung ohne erheblichen Fehler ein richtiges Bild geben.

1) A. Güntherschulze, Ztschr. f. Phys. 36. S. 563. 1926.

2) Vgl. hierzu Fig. 9 der Arbeit 3 von A. v. Hippel.

Die Werte in der Tab. 2 sind bezogen auf eine Aufprallspannung $V_k = 250$ Volt.

Nach der Verdampfungstheorie ist für Zn eine wesentlich bessere Zerstäubung wie für Silber zu erwarten. Wir ersehen aus der Tabelle, daß das tatsächlich zutrifft. Wenn der Wert auch hinter dem quantitativ zu erwartenden etwas zurückbleibt, so ist doch auf alle Fälle qualitativ eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vorhanden. Bei einer Reihe weiterer Metalle ist die Übereinstimmung jedoch so gut, daß ein Zweifel an der Richtigkeit der theoretischen Vorstellung kaum noch möglich ist.

Cadmium. Auch Cd zeigt unter normalen Bedingungen bekanntlich einen bedeutenden Zerstäubungsverzug, in einzelnen Gasen ist eine erhebliche Zerstäubung überhaupt nicht zu erzielen, so in H und N, während in Ar der Wert wohl in der erwarteten Richtung lag, aber doch noch verhältnismäßig viel zu tief. Die Zerstäubung im Neon-Heliumgemisch einer

Tabelle 2

Die Zerstäubungsintensität in Abhängigkeit von den Materialkonstanten

Metall	p mm	D cm	$\lambda \cdot 10^3$	I_d $\mu\mu$	$\pm F$ Proz.	$I_d \cdot 10^{-13}$ Atome	$I \cdot 10^{-14}$ Atome	V_k Volt	$I \cdot 10^{-14}$ für $V_k = 250$	W Kilo-cal.
Cd	0,28	1,4	38	214	1	9,6	32,3	220	36,7	30
Sb	0,27	1,3	39	70	4	2,9	10,4	183	14,2	53
Bi	0,39	1,1	28	70	3	1,7	8,5	164	13,0	52
Pb	0,48	0,8	23	59	3	1,4	8,7	176	12,4	58
Zn	0,18	1,4	60	47	6	3,6	8,4	256	8,2	34,5
Ag	0,18	1,5	59	68	3	3,0	6,4	242	6,6	73
Cu	0,20	1,3	55	30	7	2,4	5,3	257	5,2	86
Mg	0,16	1,6	46	5—10 ¹⁾	100	0,7	2,2	182	3,0	39,5
(Al	0,17	1,6	65	1 ¹⁾	100	bis 1,4	bis 4,2	bis 5,8	bis 0,4	66)

Konstanten: $t = 20$ min, $i = 10$ mA, $V = K$ (Kathodenfall) = 900 Volt (für Sb = 1300 Volt), Abstand Auffangeplatte-Kathode: 2,0—2,2 cm, Stromdichte = 1 mA/qcm, $\lambda_0 = 1348 \cdot 10^{-8}$ cm (0°, 760 mm Hg). D = Dunkelraumdicke, λ = freie Weglänge, I_d = Beschlagsintensität in $\mu\mu$ bzw. in Atomen/qcmsec, I = Emission der Kathode in Atomen/qcmsec, V_k = Aufprallspannung in Volt, W = Sublimationswärme in Kilo-cal, F = Wägefehler in Proz.

1) Geschätzt.

durch Verdampfung entstandenen Kathode, zeigte in der gleichen Weise wie bei Zn von Beginn des Versuches an einen regelmäßigen Verlauf, ohne daß auch nur die Andeutung einer Verzugserscheinung vorhanden gewesen wäre. Die erzeugten Spiegel erwiesen sich als hochreflektierend. Die Intensität macht etwa den fünffachen Betrag derjenigen für Silber aus. Cd ist damit in Übereinstimmung mit der Theorie von den untersuchten Metallen das bestzerstäubende.

Zu einer gleich guten Bestätigung der Theorie führten auch die Messungen an *Antimon*, *Wismut* und *Blei*.

Die Werte von *Magnesium* weisen eine ziemlich hohe Unsicherheit auf, da die Wägungen mit einem sehr großen Fehler behaftet sind infolge des geringen spezifischen Gewichtes. Die angegebene Schichtdicke ist daher geschätzt, die daraus berechneten Intensitäten können darum nur etwas über die Größenordnung aussagen. Man sieht aber, daß auch bei diesem Metall der Wert in der erwarteten Richtung liegt. Während der Zerstäubung fehlten hier natürlich die sonst bei *Magnesium* so störenden Gasausbrüche, auch fehlte jede Fluoreszenz, die sich bei unseren früheren Messungen auch nach sehr langem Ionenbombardement nicht vollständig hatte beseitigen lassen.

Bei *Aluminium* war eine Verdampfung, die in nicht allzu langen Zeiträumen zur Herstellung einer ausreichend dicken Kathode geführt hätte, mit den erreichbaren Tiegeltemperaturen nicht zu erzielen. Die in der Tabelle angegebenen Werte gelten für eine Kathode aus normalem chemisch reinen Aluminiumblech. Sie besitzen daher keine wesentliche Bedeutung.

Um noch einen weiteren Kontrollpunkt zu erhalten, wurde auch *Kupfer* zerstäubt. Da der Siedepunkt von Cu oberhalb der mit der Apparatur erreichbaren Temperaturen liegt, so wurde ein Kupferblech verwendet, das durch Vorzerstäubung gereinigt war. Da sich Kupfer gegenüber der kathodischen Zerstäubung wie die Edelmetalle verhält, so dürften die erzielten Intensitäten mit den übrigen Meßresultaten vergleichbar sein.

Zinn, das ursprünglich in die Meßreihe mit einbezogen werden sollte, konnte nicht untersucht werden, da die Sublimation bzw. Verdampfung erst oberhalb von 1500° einsetzt.

Andererseits ergibt sich daraus, daß die früher an Zinn gemessenen Intensitäten unter keinen Umständen auf eine rein thermische Verdampfung zurückzuführen sind.

Unsere Apparatur enthält vorerst noch zwei Fehlerquellen, die bei den besonders empfindlichen Metallen keine völlig einwandfreien Messungen zulassen: Es ist beim Verdampfen des Metalles nicht zu verhindern, daß aus dem Schmelzmetall und den Tiegelwänden Spuren von Verunreinigungen frei werden. Es ist ferner die Unterlagsscheibe für den Metallniederschlag noch nicht ausheizbar. Das erklärt wohl sicher die noch vorliegenden Abweichungen in der vorausgesagten Reihenfolge der Metalle, während das Gesamtbild, wenn man unsere jetzt erhaltenen Resultate mit den früheren vergleicht, ganz eindeutig für die von A. v. Hippel entwickelte Verdampfungstheorie spricht.

Zusammenfassung

In der hier vorgelegten IV. Mitteilung wird zuerst die in der III. Mitteilung entwickelte Theorie der Kathodenzerstäubung erweitert. Verdampfungsgeschwindigkeit und Wärmeableitung des Kathodenmetalls, sowie der Einfluß von Oberflächenschichten finden in den Gleichungen quantitative Berücksichtigung. Ein anschließender experimenteller Teil untersucht die Zerstäubungsintensität unedler Metalle mit neuen, besseren Methoden und findet bei allen Metallen, die mit sauberen Oberflächen erhalten werden konnten, die theoretischen Voraussagen bestätigt.

Wir möchten nicht versäumen, Hrn. Geheimrat M. Wien für sein reges Interesse am Fortschreiten unserer Arbeit verbindlichst zu danken. Desgleichen schulden wir Dank der Linde-Eismaschinengesellschaft Höllriegelsgreuth für Überlassung der Edelgase, sowie der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft für die uns zur Verfügung gestellte Mikrowaage.

Jena, Physikalisches Institut der Universität und
Berkeley (Cal.), Department of Physics, im April 1928.

Nachschrift bei der Korrektur

Auf zwei Beobachtungen sei noch hingewiesen, die im Rahmen der Verdampfungstheorie ihre zwanglose Aufklärung finden:

a) Wie die Verfasser schon vor drei Jahren bemerkten, wird durch das Ionenbombardement im Zerstäubungsprozeß die Kristallstruktur der Kathode zuerst wie durch Anätzen freigelegt, dann durch eine Art Trichterstruktur verwischt. Unabhängig hiervon ist darauf von V. Kohlschütter und seinen Schülern sowie von Th. Baum¹⁾ ausführlicher eingegangen worden. Die Erklärung erscheint jetzt sehr einfach: Die Kristallaggregate leiten die Wärme anisotrop, zerstäuben also maximal, wenn ihre thermische Hauptachse parallel zur Oberfläche liegt, während sie bei einer Orientierung senkrecht dazu der Zerstäubung am längsten widerstehen. Direkt experimentell belegt wird diese Auffassung, wie mir Hr. Dr. Goetz kürzlich in Pasadena mitteilte, durch seine Versuche an Bi-Kristallen, bei denen sich die geschilderte Richtungszerstäubung am Einzelkristall verfolgen ließ.

b) Setzt man die Wärmeleitfähigkeit einer Kathode herab, so muß entsprechend (6) bei sonst identischen Bedingungen eine verstärkte Zerstäubung eintreten. Dieser Effekt liegt offenbar bei Messungen von Hrn. Prof. Ingersoll vor, die ich vor einigen Wochen in Madison (Wisconsin) sehen durfte; es zeigte sich, daß nicht entgaste und damit schlechter leitende Kathoden stärker zerstäubten als entgaste. Prof. Ingersoll scheint auch das oben vorausgesagte Ansteigen der Zerstäubung mit der Kathodentemperatur, hervorgerufen durch Abdestillieren von Oberflächenschichten, beobachtet zu haben. v. Hippel.

1) Ztschr. f. Phys. 40. S. 686. 1927.

(Eingegangen 28. Mai 1928.)